

QC

291

L3

UC-NRLF



B 4 252 823

PHYSIKER  
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN.  
Nr. 40.

ZWEI ABHANDLUNGEN

ÜBER DIE

WÄRME

VON

A. L. LAPOINTE und P. S. DE LAPLACE.

(1788 u. 1784.)

WILHELM ENGELMANN IS LEIPZIG.

# Die Klassiker der exakten Wissenschaften.

Erschienen sind:

- Nr. 1. H. Helmholtz, Erhaltung der Kraft. (1847.) (60 S.) 80  $\mathcal{F}$ .
- 2. C. F. Gauss, Lehrsätze in Beziehung auf die im verkehrten Verhältnisse des Quadrats der Entfernung wirkenden Anziehungs- und Abstossungskräfte. (1840.) Herausg. von A. Wangerin. (60 S.) 80  $\mathcal{F}$ .
- 3. J. Dalton u. W. H. Wollaston, Abhandlungen zur Atomtheorie. (1803—1808.) Herausg. v. W. Ostwald. Mit 1 Taf. (30 S.) 50  $\mathcal{F}$ .
- 4. Gay-Lussac, Jod. (1814.) Herausg. v. W. Ostwald. (52 S.) 80  $\mathcal{F}$ .
- 5. C. F. Gauss, Flächentheorie. (1827.) Deutsch herausg. v. A. Wangerin. (62 S.) 80  $\mathcal{F}$ .
- 6. E. H. Weber, Über die Anwendung der Wellenlehre auf die Lehre vom Kreislaufe des Blutes etc. (1850.) Herausg. v. M. v. Frey. Mit 1 Taf. (46 S.)  $\mathcal{M}$  1.—.
- 7. F. W. Bessel, Länge d. einfachen Secundenpendels. Herausg. von H. Bruus. Mit 2 Taf. (171 S.)  $\mathcal{M}$  3.—.
- 8. A. Avogadro u. Ampère, Abhandlungen zur Molekulartheorie. (1811 u. 1814.) Mit 3 Taf. Herausg. v. W. Ostwald. (50 S.)

REESE LIBRARY

OF THE

UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received JUL 28 1893 189

Accessions No. 52520 Class No.

- 17. A. Bravais, Abhandlgen üb. symmetr. Polyeder. (1849.) Übers. u. in Gemeinschaft mit P. Groth herausg. von C. u. E. Blasius. Mit 1 Taf. (50 S.)  $\mathcal{M}$  1.—.
- 18. Die Absonderung d. Speichels. Abhandlungen v. C. Ludwig, E. Becher u. C. Rahn. Herausg. v. M. v. Frey. Mit 6 Textfig. (43 S.)  $\mathcal{M}$  —.75.
- 19. Üb. d. Anziehung homogener Ellipsoide. Abhandlungen von Laplace (1782), Ivory (1809), Gauss (1813), Chasles (1838) und Dirichlet (1839). Herausg. von A. Wangerin. (118 S.)  $\mathcal{M}$  2.—.
- 20. Chr. Huyghens, Abhandlung üb. d. Licht. Herausg. von E. Lommel. Mit 57 Textfig. (115 S.)  $\mathcal{M}$  2.40.
- 21. W. Hittorf, Abhandlgen über d. Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse. (1853—1859.) I. Theil. Mit 1 Taf. Herausg. von W. Ostwald. (87 S.)  $\mathcal{M}$  1.60.
- 22. Wochler u. Liebig, Unters. über d. Radical d. Benzoesäure. (1832.) Herausg. von Herm. Kopp. Mit 1 Taf. (43 S.)  $\mathcal{M}$  1.—.
- 23. W. Hittorf, Abhandlgen üb. d. Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse. (1853—1859.) II. Theil. Mit 1 Taf. Herausg. von W. Ostwald. (142 S.)  $\mathcal{M}$  1.50.

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages.

# Zwei Abhandlungen

über die

## WÄRME.

Von

A. L. LAVOISIER und P. S. DE LAPLACE.

(Aus den Jahren 1780 und 1784.)

---

Herausgegeben

von

J. R o s e n t h a l.

Mit 13 Figuren im Text.



LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1892.

QC 291  
L3

52520

1222



## Abhandlung über die Wärme

von

Lavoisier und de Laplace<sup>1)</sup>.

---

[283] Diese Abhandlung ist das Ergebniss von Versuchen über die Wärme, welche wir (Herr *Laplace* und ich) während des letzten Winters gemeinschaftlich gemacht haben. Die nicht sehr erhebliche Kälte dieser Zeit hat uns nicht erlanbt, eine grössere Zahl derselben anzustellen. Wir hatten uns Anfangs vorgenommen, zu warten, bevor wir etwas über den Gegenstand veröffentlichten, dass ein kälterer Winter uns in die Lage versetzt hätte, dieselben mit aller möglichen Sorgfalt zu wiederholen und zu vervielfältigen. Wir haben uns jedoch entschlossen, diese Arbeit zu veröffentlichen, obgleich sie sehr unvollkommen ist, in der Ueberlegung, dass die Methode, deren wir uns bedient haben, vielleicht von einigem Nutzen sein könnte für die Theorie der Wärme, und dass ihre Genauigkeit und allgemeine Anwendbarkeit andere Physiker, welche, im Norden Europas wohnhaft, günstige Winter für diese Art von Versuchen zu benützen in der Lage sind, veranlassen könnte, sie anzunehmen.

Wir werden diese Abhandlung in vier Abschnitte theilen. Im ersten werden wir ein neues Mittel auseinandersetzen, die Wärme zu messen. Im zweiten werden wir das Ergebniss der hauptsächlichlichen Versuche, welche wir mit diesem Mittel gemacht haben, darstellen. Im dritten werden wir die Folgerungen, die sich aus diesen Versuchen ergeben, ziehen; im vierten Artikel endlich werden wir über die Verbrennung und die Respiration handeln.

## [284] I. Artikel.

**Auseinandersetzung eines neuen Mittels, die Wärme zu messen.**

Was auch die Ursache sein möge, welche die Empfindung der Wärme hervorbringt, sie ist fähig der Zunahme und der Verminderung; unter diesem Gesichtspunkte kann sie der Rechnung unterworfen werden. Es scheint nicht, dass die Alten den Gedanken gehabt haben, ihre relativen Werthe zu messen; erst im vergangenen Jahrhundert hat man Mittel ersonnen, dahin zu gelangen. Ansgehend von der allgemeinen Beobachtung, dass eine grössere oder geringere Wärme merklich das Volum der Körper verändert, insbesondere das der Flüssigkeiten, hat man geeignete Instrumente construirt, um diese Aenderung des Volums zu bestimmen. Die Physiker unseres Jahrhunderts haben diese Instrumente vervollkommenet, theils indem sie mit Genauigkeit die festen Punkte der Wärme bestimmt haben, als da sind: der Eispunkt und der des siedenden Wassers bei einem gegebenen Atmosphärendruck, theils indem sie diejenige Flüssigkeit suchten, deren Volumsänderungen am meisten proportional den Veränderungen der Wärme sind, so dass jetzt Nichts mehr zu wünschen übrig bleibt in Bezug auf die Messung, als ein sicheres Mittel, ihre äussersten Grade zu bestimmen<sup>2)</sup>.

Aber die Kenntniss der Gesetze, denen die Wärme folgt, wenn sie sich in den Körpern ausbreitet, ist weit entfernt von dem Zustande der Vollkommenheit, welcher nöthig ist, um die Probleme, die sich auf die Mittheilung und auf die Wirkung der Wärme in einem System von ungleich erwärmten Körpern beziehen, der Rechnung zu unterwerfen, besonders wenn die Mischung der Körper zur Zersetzung derselben oder zur Entstehung neuer Verbindungen Anlass giebt. Man hat schon eine grosse Zahl von interessanten Versuchen gemacht, aus denen hervorgeht, dass bei dem Uebergang aus dem festen zum flüssigen Zustande und vom letzteren zu dem des Dampfes sehr viel Wärme absorbirt wird, sei es, dass sie bei diesem Uebergang eine Verbindung eingehe, sei es, dass die Wärme-Capacität der Materie vermehrt werde. Man hat ausserdem beobachtet, dass bei gleicher Temperatur die verschiedenen Körper bei gleichem Volum nicht eine gleiche Wärmemenge einschliessen und dass unter ihnen in Bezug hierauf Unterschiede bestehen, welche von ihrer relativen Dichtigkeit unabhängig sind. [285] Man hat sogar das Verhältniss der Wärme-Capacitäten verschiedener Sub-

stanzen bestimmt, und, da auf der Oberfläche der Erde selbst die kältesten Körper nicht ganz frei von Wärme sind, so hat man gesucht, die Beziehungen der absoluten Wärme zu den Veränderungen, welche das Thermometer anzeigt, kennen zu lernen. Aber alle diese Bestimmungen, obgleich sehr sinnreich, sind gegründet auf Hypothesen, welche erst noch durch eine grosse Zahl von Versuchen sicher gestellt werden müssen.

Ehe wir weiter gehen, wird es nöthig sein, in einer bestimmten Art festzustellen, was wir unter den Wörtern »Freie Wärme«, »Wärmecapacität« und »specifische Wärme der Körper« verstehen.

Die Physiker sind nicht einer Meinung über die Natur der Wärme. Mehrere unter ihnen betrachten sie als eine Flüssigkeit, welche in der ganzen Natur verbreitet ist, und welche die Körper mehr oder weniger durchdringt, je nach dem Grade der Temperatur und der ihnen eigenen Fähigkeit, sie zurückzuhalten. Sie kann sich mit den Körpern verbinden und in diesem Zustande hört sie auf, auf das Thermometer zu wirken und sich von einem Körper zum andern mitzutheilen. Nur im Zustande der Freiheit, welche ihr gestattet, sich in den Körpern ins Gleichgewicht zu setzen, bildet sie das, was wir freie Wärme nennen.

Andere Physiker glauben, dass die Wärme Nichts ist, als das Ergebniss unmerklicher Bewegungen der Moleküle der Materie. Man weiss, dass die Körper, selbst die dichtesten, erfüllt sind von einer grossen Zahl von Poren oder kleineren Lücken, deren Volum beträchtlich das der Materie, welche sie einschliessen, übertreffen kann. Diese leeren Räume lassen den kleinsten Theilchen die Freiheit, nach allen Richtungen zu schwingen, und es liegt nahe, zu denken, dass diese Theilchen in einer fortwährenden Bewegung sich befinden, welche, wenn sie bis zu einem gewissen Grade anwächst, sogar die kleinen Theilchen von einander trennen und so die Körper zersetzen kann. Diese innere Bewegung ist es, welche nach Ansicht der Physiker, von denen wir sprechen, die Wärme ausmacht<sup>3)</sup>.

Um diese Hypothese zu entwickeln, machen wir darauf aufmerksam, dass bei allen Bewegungen, bei denen es sich nicht um plötzliche Veränderungen handelt, ein allgemeines Gesetz besteht, welches die Geometer mit dem Namen »Gesetz der Erhaltung der lebendigen Kräfte« bezeichnet haben. Dieses Gesetz besagt, dass in einem System von Körpern, welche auf einander in irgend einer Weise einwirken, [286] die leben-

dige Kraft, d. h. die Summe der Producte der einzelnen Massen in das Quadrat ihrer Geschwindigkeit  $\frac{1}{2}$  constant ist. Wenn die Körper von beschleunigenden Kräften beeinflusst sind, so ist die lebendige Kraft gleich derjenigen, welche sie am Anfang der Bewegung war, plus der Summe der Massen multiplicirt mit dem Quadrat der Geschwindigkeiten, welche von der Wirkung der beschleunigenden Kräfte abhängen. In der Hypothese, welche wir prüfen, ist die Wärme die lebendige Kraft, welche resultirt aus den unmerklichen Bewegungen der Moleküle eines Körpers. Sie ist die Summe der Producte der Masse jedes Moleküls in das Quadrat seiner Geschwindigkeit.

Bringt man zwei Körper in Berührung, deren Temperatur verschieden ist, so werden die Bewegungsquantitäten, welche sie sich gegenseitig mittheilen, anfangs ungleich sein; die lebendige Kraft des kälteren wird zunehmen um dieselbe Menge, um welche die lebendige Kraft des andern abnimmt, und diese Zunahme wird so lange stattfinden, bis die Bewegungsmengen, welche von einem zum andern übergehen, einander gleich sind. In diesem Zustand wird die Temperatur der Körper gleich geworden sein.

Diese Art, die Wärme anzusehen, erklärt leicht, warum der directe Anstoss der Sonnenstrahlen unmerklich ist, während sie doch eine grosse Wärme hervorbringen. Ihr Stoss ist das Product ihrer Masse in ihre Geschwindigkeit; wenn nun auch diese Geschwindigkeit eine sehr grosse ist, so ist ihre Masse doch so klein, dass dieses Product fast Null ist, während ihre lebendige Kraft dargestellt wird durch ihre Masse, multiplicirt mit dem Quadrat ihrer Geschwindigkeit, und also die Wärme, welche diese darstellt, von einer viel höheren Ordnung ist, als die ihres directen Stosses. Dieser Stoss ist bei einem weissen Körper, welcher das Licht reichlich reflectirt, grösser als bei einem schwarzen und dennoch theilen die Sonnenstrahlen dem ersteren eine geringere Wärmemenge mit, weil diese Strahlen, indem sie reflectirt werden, ihre lebendige Kraft mit forttragen, während sie dieselbe einem schwarzen Körper, der sie absorbirt, mittheilen <sup>5)</sup>.

Wir wollen nicht zwischen den beiden vorhergehenden Hypothesen entscheiden. Mehrere Erscheinungen sind der letzteren günstig, so z. B. die, dass Wärme durch die Reibung zweier fester Körper entsteht. Aber es gibt andere, welche sich leichter nach der ersten Hypothese [287] erklären. Vielleicht haben beide gleichzeitig recht; wie dem auch sei, da man nur diese



beiden Hypothesen über die Natur der Wärme anstellen kann, darf man die Principien, welche ihnen gemeinsam sind, zulassen. Nun bleibt sowohl nach der einen wie nach der andern die freie Wärmemenge stets dieselbe, wenn eine einfache Mischung von Körpern stattfindet. Dies ist klar, wenn die Wärme eine Flüssigkeit ist, die sich ins Gleichgewicht zu setzen strebt; und ebenso, wenn sie nichts ist als die lebendige Kraft der innerlichen Bewegungen der Materie; dann ist das Princip, nm das es sich handelt, eine Folge des Gesetzes der Erhaltung der lebendigen Kräfte. Die Erhaltung der freien Wärme bei der einfachen Mischung der Körper ist daher unabhängig von jeder Hypothese über die Natur der Wärme; sie ist allgemein angenommen von den Physikern und wir werden sie in den folgenden Untersuchungen gleichfalls annehmen.

Wenn die Wärme eine Flüssigkeit ist, so ist es möglich, dass bei der Vereinigung mehrerer Körper sie sich mit ihnen vereinigt oder sich von ihnen trennt; also gibt es keinen Grund a priori dafür, dass die freie Wärme vor und nach der Vereinigung dieselbe sei. Auch die Hypothese, dass die Wärme nur die lebendige Kraft der Moleküle sei, sagt Nichts darüber aus. Denn die Substanzen, welche sich verbinden, wirken aufeinander nach dem Grade ihrer gegenseitigen Verwandtschaft, ihre Moleküle sind daher den Anziehungskräften unterworfen, welche die Menge der lebendigen Kraft verändern können und demnach auch die der Wärme. Doch kann man folgendes Princip zulassen, welches den beiden Hypothesen gemeinsam ist.

Wenn bei einer Verbindung oder irgend einer Zustandsänderung eine Verminderung der freien Wärme stattfindet, so wird diese Wärme ganz wieder erscheinen, sobald die Körper in ihren früheren Zustand zurückkehren, und andererseits, wenn bei einer Verbindung oder einer Zustandsänderung eine Zunahme der freien Wärme stattfindet, so wird diese neue Wärme verschwinden bei der Rückkehr der Substanzen in ihren ursprünglichen Zustand.

Dieses Princip ist übrigens durch Versuche bewiesen, und die Verpuffung des Salpeters wird uns in der Folge einen neuen merklichen Beweis liefern. Man kann es noch allgemeiner ausdrücken und es ausdehnen auf alle Erscheinungen der Wärme in folgender Weise: Alle Wärmeveränderungen, seien sie wirklich oder scheinbar, die in einem System von Körpern auftreten, welches seinen Zustand ver-

ändert, [288] wiederholen sich im entgegengesetzten Sinne, wenn das System zu seinem ursprünglichen Zustand zurückkehrt. So bewirkt die Umwandlung des Eises in Wasser und des Wassers in Dampf ein sehr erhebliches Verschwinden von Wärme für das Thermometer, die wieder antritt bei der Verwandlung von Wasser in Eis oder bei der Condensation des Dampfes zu Wasser. Im Allgemeinen wird man die erste Hypothese in die zweite überführen, wenn man in ihr die Wörter »freie Wärme, gebundene Wärme, freigewordene Wärme« verwandelt in die Wörter »lebendige Kraft, Verlust von lebendiger Kraft, Zunahme der lebendigen Kraft«.

Bei der Unkenntniss, in welcher wir uns befinden über die Natur der Wärme, bleibt uns nur übrig, ihre Wirkungen gut zu beobachten; die wichtigsten derselben sind die Ausdehnung der Körper, die Verflüssigung und die Verwandlung in Dampf. Unter diesen Wirkungen muss man eine wählen, die leicht zu messen, und welche ihren Ursachen proportional ist. Diese Wirkung würde die Wärme darstellen, ebenso wie wir in der Dynamik die Kräfte darstellen durch das Produkt der Masse in die Geschwindigkeit, obgleich wir Nichts wissen über die Natur dieser merkwürdigen Veränderung, kraft deren ein Körper in aufeinanderfolgenden Zeiträumen sich an verschiedenen Punkten des Raumes befindet. Die Wirkung, durch welche man gewöhnlich die Wärme misst, ist die Ausdehnung der Flüssigkeiten und insbesondere des Quecksilbers. Die Ausdehnung dieser letzteren Flüssigkeit ist nach den interessanten Versuchen des Herrn *de Luc* sehr nahezu proportional der Wärme in dem ganzen Intervall zwischen dem Eispunkt und dem Siedepunkt. Sie folgt vielleicht einem andern Gesetz bei sehr entfernten Wärmegraden. Wir werden in der Folge eine andere Wirkung der Wärme angeben, welche ihr durchaus proportional ist, welches auch ihr Grad sei.

Wir werden uns des Quecksilberthermometers bedienen, getheilt in 80 gleiche Theile von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des siedenden Wassers unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 28 Zoll. Jeder Theil stellt einen Grad dar und der Anfang der Theilung oder der Nullpunkt des Thermometers ist der Punkt des schmelzenden Eises derart, dass Grade, welche unterhalb desselben liegen, als negativ betrachtet werden müssen. Wir werden voraussetzen, dass diese Theilung des Thermometers unbegrenzt fortgesetzt ist unterhalb des Nullpunktes und oberhalb des Siedepunktes des Wassers [289] und

eingetheilt proportional der Wärme. Diese Theile, welche nahezu gleich sind von  $0-80^{\circ}$ , können sehr ungleich werden in den entfernteren Theilen der Scala. Aber, wie sie auch sein mögen, jeder Grad wird immer eine und dieselbe Wärmemenge messen.

Wenn man zwei Körper von gleicher Masse und auf dieselbe Temperatur gebracht voraussetzt, so kann die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um ihre Temperatur um  $1^{\circ}$  zu erhöhen, dennoch nicht dieselbe sein für beide Körper; und wenn man als Einheit diejenige nimmt, welche um  $1^{\circ}$  die Temperatur eines Pfundes gewöhnlichen Wassers erhöhen kann, so versteht man leicht, dass alle andern Wärmemengen, die sich auf verschiedene Körper beziehen, ausgedrückt werden können in Theilen dieser Einheit. Wir werden in der Folge als Wärmecapacität oder specifische Wärme dieses Verhältniss der Wärmemengen verstehen, welche nöthig sind, um, bei gleicher Masse, um eine gleiche Zahl von Graden ihre Temperatur zu erhöhen. Diese Verhältnisse können wechseln nach den verschiedenen Temperaturgraden. Wenn z. B. die Wärmemengen, die nöthig sind, um 1  $\text{℥}$  Eisen und 1  $\text{℥}$  Quecksilber von  $0^{\circ}$  auf  $1^{\circ}$  zu bringen, sich verhalten wie 3 : 1, so können diejenigen, welche man anwenden muss, um eben dieselben Stoffe von  $200$  auf  $201^{\circ}$  zu bringen, ein grösseres oder geringeres Verhältniss haben. Aber man kann voraussetzen, dass dies Verhältniss nahezu constant ist von  $0$  bis  $80^{\circ}$ . Wenigstens hat uns der Versuch keine merkwürdige Verschiedenheit erkennen lassen. Innerhalb dieses Intervalles werden wir die specifischen Wärmen der verschiedenen Substanzen bestimmen.

Man bedient sich der folgenden Methode, um diese Mengen zu bestimmen: Denken wir uns 1  $\text{℥}$  Quecksilber von  $0^{\circ}$  und 1  $\text{℥}$  Wasser von  $34^{\circ}$ ; indem wir Beides zusammenmischen, theilt sich die Wärme des Wassers dem Quecksilber mit und nach einigen Secunden wird die Mischung eine gleichmässige Temperatur angenommen haben. Nehmen wir an, dass sie  $33^{\circ}$  sei und dass im Allgemeinen bei der Mischung mehrerer Substanzen, welche nicht chemisch aufeinander wirken, die Wärmemenge stets dieselbe bleibe: unter diesen Voraussetzungen hätte der eine Grad Wärme, welchen das Wasser verloren hat, die Temperatur des Quecksilbers um  $33^{\circ}$  erhöht, woraus [290] folgt, dass, um Quecksilber auf eine gegebene Temperatur zu erwärmen, nur der 33. Theil derjenigen Wärme nöthig ist, welche Wasser auf dieselbe Temperatur bringt, was besagt, dass die specifische Wärme des Quecksilbers 33 mal geringer ist als die des Wassers.

Man kann hieraus eine allgemeine und sehr einfache Regel ableiten, um auf dem Wege der Mischung die specifische Wärme der Körper zu bestimmen. Nennt man nämlich  $m$  die Masse des wärmeren Körpers, ausgedrückt in Theilen des Pfundes als Einheit,  $a$  den Grad des Thermometers, welcher seine Temperatur anzeigt,  $q$  die Wärmemenge, die nöthig ist, um 1  $^{\circ}$  dieser Masse um 1 $^{\circ}$  zu erwärmen; bezeichnet man mit  $m'$ ,  $a'$ ,  $q'$ , die entsprechenden Grössen in Bezug auf den weniger warmen Körper und endlich  $b$  den Thermometergrad, welcher die Temperatur des Gemisches angibt, sobald dieselbe gleichmässig geworden ist, so sieht man, dass die Wärme, welche der Körper  $m$  verliert, proportional ist seiner Masse  $m$  und der Anzahl der Grade  $a - b$ , um welche seine Temperatur erniedrigt worden ist, multiplicirt mit der Menge  $q$  der Wärme, welche um 1 $^{\circ}$  die Temperatur eines Pfundes dieser Masse erhöhen kann. Man hat also:  $m q (a - b)$  als Ausdruck der verlorenen Wärmemenge.

Auf gleiche Weise ergibt sich die Quantität der Wärme, welche der Körper  $m'$  gewonnen hat als proportional seiner Masse  $m'$  und der Zahl von Graden  $(b - a')$ , um welche seine Temperatur gestiegen ist, multiplicirt mit der Grösse  $q'$ , was als Ausdruck dieser Wärmemenge  $m' q' (b - a')$  ergibt. Da wir aber voraussetzen, dass nach der Mischung die Wärmemenge die gleiche ist wie vorher, muss man die durch den Körper  $m$  verlorene Wärmemenge gleichsetzen der durch den Körper  $m'$  gewonnenen, woraus folgt:

$$m q (a - b) = m' q' (b - a').$$

Diese Gleichung gestattet weder  $q$  noch  $q'$  zu berechnen, aber sie gibt für ihr Verhältniss

$$\frac{q}{q'} = \frac{m' (b - a')}{m (a - b)}.$$

Man hat also das Verhältniss der specifischen Wärmen der beiden Körper  $m$  und  $m'$ , so dass, wenn man die verschiedenen Substanzen der [291] Natur mit ein und derselben Substanz, z. B. dem gewöhnlichen Wasser vergleicht, man auf diese Weise die specifischen Wärmen dieser Substanzen in Theilen der specifischen Wärme derjenigen Substanz, mit welcher man sie verglichen hat, gewinnt.

Diese Methode ist in der Praxis einer grossen Zahl von Unbequemlichkeiten unterworfen, welche merkliche Fehler in den Resultaten bewirken können. Die Mischung der Substanzen,

deren specifische Gewichte sehr verschieden sind, z. B. des Wassers und Quecksilbers, ist schwer derartig auszuführen, dass man sicher wäre, dass alle ihre Theile dieselbe Temperatur haben. Man muss auch Rücksicht nehmen auf die Wärme, welche durch die Gefässe und durch die Atmosphäre aufgenommen wird in der Zeit, während welcher die Temperatur der Mischung sich angleicht, was eine feine und dem Irrthum unterworfenen Berechnung erfordert. Man kann ansserdem nicht unmittelbar auf diesem Wege Substanzen vergleichen, welche eine chemische Wirkung aufeinander ausüben. Man muss sie dann mit einer dritten Substanz vergleichen, auf welche sie keine chemische Wirkung üben, und wenn es keine derartige Substanz gibt, so muss man sie vergleichen mit zwei Körpern oder selbst mit einer grösseren Zahl, was, indem es die Zahl der Verhältnisse, die zu bestimmen sind, vermehrt, auch die Irrthümer der Resultate vergrössert. Diese Methode würde auch unmöglich anzuwenden sein, um die Kälte oder Wärme zu bestimmen, welche durch Verbindungen erzeugt wird, und sie ist vollkommen unzureichend, um die bei der Verbrennung oder Athmung entwickelte Wärme zu bestimmen. Da die Beobachtung dieser Erscheinungen der interessanteste Theil der Wärmetheorie ist, haben wir gedacht, dass eine Methode, welche geeignet wäre, gerade sie mit Genauigkeit zu bestimmen, von grossem Nutzen für diese Theorie wäre, da man ohne sie nur Hypothesen über ihre Ursachen aufstellen könnte, deren Uebereinstimmung mit der Erfahrung auszumitteln man nicht im Stande wäre. Diese Betrachtung hat uns bestimmt, uns zunächst hiermit zu beschäftigen, und wir wollen hier diejenige Methode aneinandersetzen, zu welcher wir gelangt sind, und die Betrachtungen, die uns dahin geführt haben.

Wenn man eine Masse von Eis, die auf irgend einen Grad abgekühlt ist, in eine Atmosphäre bringt, deren Temperatur höher als der Nullpunkt des Thermometers ist, so werden alle ihre Theile den Einfluss der Wärme [292] der Atmosphäre erfahren, bis ihre Temperatur auf Null gelangt ist. In diesem letztern Zustande wird die Wärme der Atmosphäre aufgehalten werden an der Oberfläche des Eises, ohne in das Innere eindringen zu können. Sie wird ausschliesslich verwendet werden, eine erste Schicht des Eises zu schmelzen, welche sie absorbiren wird, indem sie sich zu Wasser auflöst. Ein Thermometer, welches man in diese Schicht eintancht, wird sich auf denselben Grade erhalten und die einzig sichtbare Wirkung der Wärme wird sein die Verwandlung des Eises in Flüssigkeit. Wenn dann

das Eis eine neue Wärmemenge empfängt, wird eine neue Schicht schmelzen und so alle Wärme, die ihm mitgetheilt ist, absorbiren. Infolge dieser fortwährenden Schmelzung des Eises werden alle innern Punkte der Masse nach und nach an die Oberfläche kommen und nur in dieser Lage werden sie von Neuem der Einwirkung der Wärme der umgebenden Körper ausgesetzt sein.

Stelle man sich nun vor, in einer Atmosphäre, deren Temperatur über  $0^{\circ}$  ist, eine Hohlkugel von Eis von der Temperatur  $0^{\circ}$ ; und im Innern derselben einen Körper, der auf irgend einen Grad erhitzt ist: aus dem, was wir gesagt haben, folgt, dass die äussere Wärme nicht eindringen wird in die Höhlung der Kugel und dass die Wärme des Körpers sich nicht nach aussen zerstreuen, sondern beschränkt bleiben wird auf die innere Oberfläche der Höhlung, von der er immer neue Lagen abschmelzen wird, bis die Temperatur dieses Körpers auf  $0^{\circ}$  heruntergegangen sein wird. Man hat nicht zu fürchten, dass die Schmelzung des innern Eises bedingt sei durch andere Ursachen als durch die vom Körper verlorene Wärme, da dies Eis vor der Einwirkung jeder andern Wärme bewahrt ist durch die Dicke des Eises, welches es von der Atmosphäre trennt, und aus demselben Grunde kann man versichert sein, dass alle Wärme des Körpers, indem sie verloren geht, festgehalten wird durch das innere Eis und einzig und allein verwendet wird, es zu schmelzen. Hieraus folgt, dass, wenn man mit Sorgfalt das Wasser sammelt, welches in der Höhlung der Kugel eingeschlossen ist, wenn die Temperatur des Körpers auf  $0^{\circ}$  gesunken ist, sein Gewicht genau proportional sein wird der Wärme, welche dieser Körper verloren hat, indem er von seiner ursprünglichen Temperatur zu der des schmelzenden Eises abgekühlt wurde. Denn es ist klar, dass eine doppelt so grosse Wärmemenge doppelt so viel Eis schmelzen muss, derart, dass die [293] Menge des geschmolzenen Eises ein sehr genaues Maass der Wärme ist, welche diese Wirkung hervorgebracht hat.

Nunmehr ist nichts einfacher, als die Bestimmung der Erscheinungen der Wärme. Will man z. B. die spezifische Wärme eines festen Körpers kennen lernen, so wird man seine Temperatur um eine gewisse Anzahl von Graden erhöhen, ihn dann in das Innere der Kugel, von der wir oben gesprochen haben, bringen, ihn darin lassen, bis seine Temperatur auf 0 heruntergegangen ist, und wird dann das Wasser aufsammeln, das seine Abkühlung erzeugt hat. Diese Wassermenge, dividirt durch das Product der Masse des Körpers und der Anzahl von Graden,

welche seine ursprüngliche Temperatur über 0 angibt, wird proportional sein seiner specifischen Wärme.

Handelt es sich um Flüssigkeiten, so wird man sie in Gefässe einschliessen, deren specifische Wärme man vorher bestimmt hat, und das Verfahren wird dann dasselbe sein, wie für feste Körper, so dass, um die Wassermengen zu erhalten, welche der Abkühlung der Flüssigkeiten entsprechen, man von der Menge des gesammelten Wassers abziehen muss diejenige, welche die Gefässe hätten erzeugen müssen.

Will man die Wärme kennen lernen, welche bei der Verbindung mehrerer Substanzen erzeugt wird, so wird man sie alle ebenso wie die Gefässe, in welchen sie eingeschlossen sind, auf 0 abkühlen, dann ihre Mischung in das Innere der Eiskugel bringen und Sorge tragen, sie darin zu lassen, bis ihre Temperatur wieder 0 ist. Die Wassermenge, welche bei diesem Versuche gesammelt wird, wird ein Maass sein für die entwickelte Wärme.

Um die Wärmemenge zu messen, welche bei gewissen Verbindungen absorbiert wird, z. B. bei der Auflösung der Salze, wird man jede dieser Substanzen auf ein und dieselbe Temperatur erwärmen, die wir mit  $m$  bezeichnen wollen, in Graden des Thermometers ausgedrückt; sodann wird man sie im Innern der Kugel mischen und die Menge des geschmolzenen Eises beobachten während der Abkühlung des Gemenges bis auf 0. Es sei diese Menge  $a$ . Um die Zahl der Grade, um welche die Temperatur der Substanz abgenommen hat durch ihre Mischung, zu finden, wird man die Temperatur des Gemenges auf eine beliebige Zahl  $m'$  von Graden erwärmen und [294] man wird beobachten die Menge des geschmolzenen Eises durch ihre Abkühlung auf 0. Es sei diese Menge  $a'$ . Da nun eine Menge  $a'$  von geschmolzenem Eis einer Temperatur  $m'$  des Gemenges entspricht, so ist klar, dass der Menge  $a$  des geschmolzenen Eises entsprechen muss eine Temperatur  $= \frac{a}{a'} \cdot m'$ . Diese Temperatur ist also diejenige, welche aus dem Gemenge der Substanz resultirt, wenn die Temperatur auf  $m$  erhöht war. Zieht man sie von  $m$  ab, so hat man demnach für die Zahl von Kältegraden  $\frac{a'm - am}{a'}$ , die durch das Gemisch erzeugt sind.

Man weiss, dass die Körper, wenn sie aus dem festen Zustand in den flüssigen übergehen, Wärme absorbiren und dass

sie bei dem Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand der Atmosphäre und den umgebenden Körpern diese Wärme zurückgeben. Um dieselbe zu bestimmen, bezeichnen wir mit  $m$  den Grad des Thermometers, bei welchem ein Körper zu schmelzen beginnt; indem man ihn auf  $m - n$  Grad erwärmt und ihn dann in das Innere der Kugel bringt, wird er bei der Abkühlung bis auf  $0^\circ$  eine Eismenge schmelzen, welche wir mit  $a$  bezeichnen. Indem man ihn bis auf  $n + n'$  erwärmt, wird er, indem er sich abkühlt, eine Eismenge schmelzen, welche wir mit  $a'$  bezeichnen. Endlich, indem wir ihn auf  $m + n''$  erwärmen, wird er bei seiner Abkühlung eine Eismenge schmelzen, welche wir mit  $a''$  bezeichnen. Wir haben dann:  $a'' - a'$  als diejenige Eismenge, welche der Körper im flüssigen Zustand schmelzen kann, indem er sich um  $n'' - n'$  Grade abkühlt. Daraus folgt, dass, indem er sich um  $n'$  Grade abkühlt, er eine Eismenge schmelzen wird, die gleich ist  $\frac{n'(a'' - a')}{n'' - n'}$ . Man findet auf gleiche Weise, dass der Körper, indem er sich um  $m$  Grade im festen Zustand abkühlt, schmelzen macht die Eismenge  $\frac{ma}{m - n}$ . Nennen wir daher  $x$  die Eismenge, welche die im Körper durch seinen Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand entwickelte Wärme schmelzen kann, so hat man für die Gesamtmenge des Eises, welche der Körper schmelzen kann, wenn er auf  $m + n'$  Grade erwärmt war,

$$\frac{n'(a'' - a')}{n'' - n'} + x + \frac{ma}{m - n}.$$

Der erste Ausdruck in dieser Grösse rührt her von der Wärme, welche der Körper abgibt, bevor er zum festen Zustande gelangt; der zweite ist die Wirkung der Wärme, welche sich entwickelt während dieses Uebergangs, und der dritte [295] Ausdruck rührt her von der Wärme, welche der Körper verliert in seinem festen Zustand, während er sich auf  $0^\circ$  abkühlt. Setzt man die vorhergehende Grösse gleich der Wärme  $a'$  des geschmolzenen Eises, so hat man

$$\frac{n'(a'' - a')}{n'' - n'} + x + \frac{ma}{m - n} = a'$$

woraus folgt:

$$x = \frac{n''a' - n'a''}{n'' - n'} - \frac{ma}{m - n}$$



Um ein genaues Resultat zu erzielen, ist es vorthailhaft,  $n$  und  $n'$  nicht gross zu wählen.

Nicht bloss den Werth  $x$  erhält man durch diesen Versuch, sondern noch obendrein die specifische Wärme des Körpers in seinen beiden Zuständen, dem festen und dem flüssigen, da man die Eismenge kennt, welche er in diesen beiden Zuständen schmelzen kann, indem er sich nm eine gegebene Zahl von Graden abkühlt.

Die Bestimmung der Wärme, welche die Verbrennung und die Athmung erzeugen, bietet nicht mehr Schwierigkeiten. Man verbrennt die verbrennbaren Körper im Innern der Kugel; man lässt die Thiere in ihr athmen. Da aber die Erneuerung der Luft unumgänglich nöthig ist bei diesen beiden Operationen, wird es nothwendig sein, eine Verbindung zwischen dem Innern der Kugel und der umgebenden Atmosphäre herzustellen und, damit die Einführung der neuen Luft keinen merklichen Fehler in den Resultaten erzeuge, muss man diese Versuche bei einer Temperatur machen, die nur wenig von 0 verschieden ist, oder mindestens die Luft, die man einführt, auf diese Temperatur abkühlen.

Die Bestimmung der specifischen Wärme der verschiedenen Gase ist schwieriger wegen ihrer geringen Dichtigkeit; denn wenn man sich begnügen würde, sie in Gefässen einzuschliessen wie andere Flüssigkeiten, so würde die Menge des geschmolzenen Eises so gering sein, dass das Ergebniss des Versuches sehr unsicher würde. Aber wenn man im Innern der Kugel eine in Form einer Schlange gekrümmte Röhre anbringt und durch diese Röhre einen Luftstrom von beliebiger Beschaffenheit leitet und mit Hilfe zweier Thermometer, die man in diesen Luftstrom bringt, das eine beim [296] Eintritt und das andere beim Austritt aus der Kugel, und so die Zahl von Graden bestimmt, um welche die Luft sich bei ihrem Durchgang abkühlt, so kann man eine erhebliche Luftmenge abkühlen und genau ihre specifische Wärme bestimmen. Dasselbe Verfahren kann angewendet werden, um die Wärme, welche bei der Verdichtung von Dämpfen der verschiedenen Flüssigkeiten sich entwickelt, zu bestimmen.

Man sieht aus den Einzelheiten, welche wir auseinander gesetzt haben, dass die besprochene Methode sich auf alle Erscheinungen erstreckt, bei denen eine Entwicklung oder Absorption von Wärme stattfindet. Man wird stets in diesen verschiedenen Fällen die Wärmemengen bestimmen können, welche entwickelt oder absorbiert werden, und sie auf eine

gemeinsame Einheit zurückführen können; z. B. die Wärmemenge, welche nöthig ist, um ein Pfund Wasser von  $1^{\circ}$  auf  $80^{\circ}$  zu erwärmen. Ebenso kann man die Wärmemengen kennen lernen und unter sich vergleichen, welche die Verbindung von Vitriolöl mit Wasser erzeugen, oder diejenige von Wasser mit



Fig. 1.

kaustischem Kalk, oder des letzteren mit Salpetersäure u. s. w., diejenige, welche entwickelt wird bei der Verbrennung des Phosphors, Schwefels, der Kohle, des Pyrophors, bei der Verpuffung des Salpeters, bei der Athmung der Thiere u. s. f. Alles das war mit den bis jetzt bekannten Mitteln unmöglich.

Wir haben immer von einer Eiskugel gesprochen, nur um

die Methode, welcher wir uns bedient haben, besser verständlich zu machen. Es würde sehr schwer sein, sich derartige Kugeln zu verschaffen, aber wir haben sie ersetzt durch folgenden Apparat.

Die Fig. 1 stellt diesen Apparat in perspectivischer Ansicht dar; der verticale Schnitt ist dargestellt in Fig. 2 und zeigt das Innere desselben; Fig. 3 (S. 18) zeigt seinen horizontalen

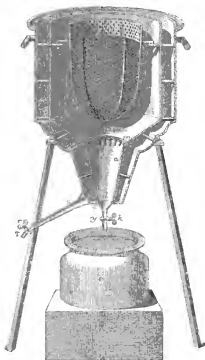


Fig. 2.

Schnitt. Sein Hohlraum ist in drei Theile eingetheilt. Um sie uns verständlicher zu machen, wollen wir dieselben bezeichnen durch die Namen »innere Höhlung, mittlere Höhlung, äussere Höhlung«. Die innere Höhlung *ffff* (Fig. 2 und 4 [S. 15]) wird gebildet von einem Eisendrahtgeflechte, das durch einige Stäbe desselben Metalls gestützt wird. In diese Höhlung bringt man die Körper, welche dem Versuche unterworfen werden sollen. Ihr oberer Theil *LM* kann abgeschlossen werden mit

einem Deckel *HH*, besonders dargestellt in Fig. 5. Derselbe ist oben ganz [297] offen; sein Boden wird durch ein Netz von Eisendraht gebildet.

Der mittlere Raum *bbbb* (Fig. 2) ist bestimmt, das Eis

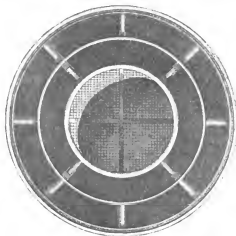


Fig. 3.

aufzunehmen, welches den innern Raum umgeben und durch die Wärme der dem Versuche unterworfenen Körper geschmolzen



Fig. 4.



Fig. 5.

werden soll. Dieses Eis wird getragen und zurückgehalten durch einen Rost *m*, unter welchem ein Sieb sich befindet. Das eine wie das andere sind besonders dargestellt in Fig. 6 und 7. In

dem Maasse, als das Eis geschmolzen wird durch die Wärme des Körpers, welcher in den inneren Raum gebracht worden ist, läuft das Wasser durch den Rost und das Sieb, fällt sodann in den Kegel *ccd* (Fig. 2) und durch die Röhre *xy* und sammelt sich in dem Gefässe *P*, das unter den Apparat gestellt ist. *k* ist ein Hahn, mit Hilfe dessen man nach Belieben den Abfluss des innern Wassers verhindern kann. Die äussere Höhlung endlich *aaaaa* ist bestimmt, dasjenige Eis anzunehmen, welches den Einfluss der Wärme der äusseren Luft und der umgebenden



Fig. 6.



Fig. 7.

Körper abhalten soll. Das Wasser, welches durch das Schmelzen dieses Eises entsteht, fliesst durch die Röhre *ST*, welche man öffnen oder schliessen kann mit Hilfe des Hahnes *r*. Der ganze Apparat ist bedeckt durch den Deckel *FG* (Fig. 8), vollständig offen in seinem obern Theil und geschlossen in seinem

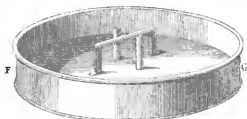


Fig. 8.

untern. Er besteht aus Weissblech, mit Oelfarbe angestrichen, um das Rosten zu verhindern.

Um ihn in Gebrauch zu nehmen, füllt man mit gestossenem Eis die mittlere Höhlung und den Deckel *HJ* der mittleren Höhlung; ebenso die äussere Höhlung und den Deckel *FG* des ganzen Apparates. Man lässt darauf das innere Eis abtropfen. (Wir nennen so dasjenige, welches in der mittleren Höhle und im innern Deckel eingeschlossen ist und welches man sorgfältig stossen und fest in die Maschine eindrücken muss.) Sobald es genug abgetropft hat, öffnet man den Apparat, um den Körper,

mit welchem man experimentiren will, hineinzubringen, und schliesst ihn sofort wieder. Man wartet, bis der Körper vollkommen abgekühlt ist und der Apparat gut abgetropft hat. Dann wägt man das aufgesammelte Wasser in dem Gefässe *P*; sein Gewicht ist ein genaues Maass der von dem Körper abgegebenen Wärme; denn es ist ersichtlich, dass der Körper in demselben Zustand sich befindet, wie im Innern der Kugel, von welcher wir gesprochen haben, da seine ganze [298] Wärme aufgenommen worden ist durch das innere Eis und da dieses Eis von der Einwirkung jeder andern Wärme durch das im Deckel und in der äusseren Hölhlung enthaltene Eis geschützt war.

Die Versuche dieser Art dauern 15, 16 oder 20 Stunden; zuweilen bringen wir, um sie zu beschleunigen, gut abgetropftes Eis in die innere Hölhlung und bedecken mit ihm die Körper, welche wir abkühlen wollen.

Die Fig. 9 stellt dar einen Eimer von Blech, dazu bestimmt, die Körper aufzunehmen, mit denen man experimentiren will.



Fig. 9.



Fig. 10.

Er ist mit einem Deckel versehen, welcher in seiner Mitte durchbohrt und mit einem Korkstopfen *c* verschlossen ist, durch welchen die Röhre eines kleinen Thermometers hindurchgeht.

Fig. 10 stellt einen Glaskolben vor, dessen Stopfen durchbohrt ist von der Röhre *cd* des kleinen Thermometers *rs*. Man benutzt solche Kolben allemal, wenn man mit Säuren arbeitet und im Allgemeinen mit Stoffen, welche irgend welche Wirkung auf Metalle ausüben können.

Fig. 11 ist ein kleiner Hohlcylinder, welchen man auf den Boden der innern Höhlung legt, um die Kolben darauf zu setzen.

Es ist sehr wichtig bei diesem Apparat, dass kein Zusammenhang besteht zwischen der mittleren und der äusseren Höhlung, was man leicht erprobt, indem man die äussere Höhlung mit Wasser füllt. Wenn eine Verbindung zwischen diesen Höhlen stattfände, so würde das durch die Atmosphäre, deren Wärme auf die Wandung der äussern Höhle wirkt, geschmolzene Eis in die innere Höhlung eindringen können und dann wäre das Wasser, das aus letzterer ausfliesst, nicht das Maass der von dem Körper, der zum Versuche dient, abgegebenen Wärme.



Fig. 11.

Wenn die Temperatur der Atmosphäre über 0 ist, kann ihre Wärme nur sehr schwer bis in die innere Höhle eindringen, da sie aufgehalten wird durch das Eis des Deckels und der äusseren Höhle. Aber wenn die äussere Temperatur unter 0 wäre, so könnte die Atmosphäre das innere Eis abkühlen. Es ist daher wichtig, in einer Atmosphäre zu arbeiten, deren Temperatur nicht unterhalb 0 liegt; daher muss man bei Frostwetter [299] den Apparat in einem geheizten Zimmer aufstellen. Es ist auch nothwendig, dass das Eis, welches man benützt, nicht unter 0° ist; wäre das der Fall, so muss man es zerkleinern, es in sehr dünne Schichten ausbreiten und es so einige Zeit an einem Orte lassen, dessen Temperatur über 0° ist.

Das innere Eis hält stets eine kleine Menge Wasser zurück, das an seiner Oberfläche anhaftet, und man könnte glauben, dass dieses Wasser einen Einfluss auf das Ergebniss unserer Versuche hätte. Aber man muss beachten, dass im Anfange jeden Versuches das Eis bereits benetzt ist mit der ganzen Menge Wasser, welche es zurückhalten kann, derart, dass wenn ein kleinerer Theil des durch den Körper geschmolzenen Eises hängen bleibt am innern Eise, ungefähr dieselbe Menge von Wasser, das vorher an der Oberfläche des Eises haftete, sich von demselben lösen und in das Gefäss *P* fliessen muss. Denn die Oberfläche des innern Eises ändert sich ausserordentlich wenig in dem Versuche.

Welche Vorsichtsmaassregeln wir auch trafen: es war uns unmöglich, zu verhindern, dass die äussere Luft in die innere Höhlung eindringe. Wenn die Temperatur 9—10° beträgt, ist die in dieser Höhlung enthaltene Luft specifisch schwerer als die äussere. Sie fliesst durch die Röhre *xy* und wird ersetzt

durch die äussere Luft, die durch den obern Theil des Apparates eindringt und einen Theil ihrer Wärme auf das innere Eis überträgt. Es entsteht infolge dessen innerhalb des Apparates eine Luftströmung, welche um so geschwinder stattfindet, je höher die äussere Temperatur ist, und welche continuirlich das innere Eis zum Schmelzen bringt. Man kann die Wirkung dieses Luftstromes zum grossen Theile aufhalten, indem man den Hahn *k* schliesst; aber noch besser ist es, nicht bei äusseren Temperaturen, welche 3—4° übersteigen, zu arbeiten. Denn wir haben beobachtet, dass dann die durch die Atmosphäre bewirkte Schmelzung des innern Eises unmerklich ist, derart, dass wir bei dieser Temperatur eintreten können für die Genauigkeit unserer Versuche über die specifische Wärme der Körper bis auf  $\frac{1}{40}$  des Werthes; und selbst bis auf  $\frac{1}{60}$ , wenn die äussere Temperatur 1—2° nicht übersteigt.

[300] Wir haben zwei Apparate gleich dem beschriebenen construiren lassen. Der eine derselben ist bestimmt zu Versuchen, bei denen es nicht nöthig ist, die innere Luft zu erneuern, der andere dient zu Versuchen, bei welchen die Erneuerung der Luft unentbehrlich ist, als da sind: die Verbrennung und die Respiration. Dieser zweite Apparat unterscheidet sich vom ersten nur dadurch, dass die beiden Deckel von zwei Löchern durchbohrt sind, durch welche zwei kleine Röhren gehen, die zur Verbindung zwischen der innern und äussern Luft dienen. Mit ihrer Hilfe kann man atmosphärische Luft auf die verbrennbaren Körper blasen. Diese Röhren sind dargestellt in Fig. 8. Wir wollen nun auseinandersetzen das Ergebniss der vornehmlichsten Versuche, welche wir mit Hilfe dieser Apparate gemacht haben\*).

\*) Seit der Vorlesung dieser Abhandlung haben wir in einer sehr interessanten Arbeit von *Wilke* über die Wärme, welche in den Stockholmer Abhandlungen für das Jahr 1781 gedruckt ist, gesehen, dass dieser gelehrte Physiker vor uns den Gedanken gehabt hat, die Schmelzung des Schnees durch Körper zu benützen, um ihre Wärme zu messen. Aber die Schwierigkeit, das bei dem Schmelzen erzeugte Wasser zu sammeln, die beträchtliche Zeit, welche die Körper gebrauchen, um so ihre Wärme zu verlieren, und welche nach unseren Erfahrungen 12 Stunden und selbst darüber betragen kann, die Wärme, welche der Schnee während dieser Zeit von der Atmosphäre und anderen umgebenden Körpern aufnimmt: alle diese Gründe haben ihn gezwungen, dies Mittel zu verlassen und zurückzukehren zu der Methode der Mischungen, weil er nicht versucht hat, den Schnee, welchen die Körper schmelzen sollen, zu umgeben mit einer äussern Schicht von Schnee oder Eis, die ihn vor der Wärme der Atmosphäre



## II. Artikel.

## Mit der beschriebenen Methode angestellte Versuche über die Wärme.

Wir beziehen die specifischen Wärmen aller Körper auf das gewöhnliche Wasser als Einheit. Als Durchschnitt mehrerer Versuche, welche fast untereinander übereinstimmen, haben wir gefunden, dass die Wärme, welche nöthig ist, um 1  $\ell$  Eis zu schmelzen, [301] 1  $\ell$  Wasser um  $60^{\circ}$  erwärmen konnte, derart, dass, wenn man 1  $\ell$  Eis von  $0^{\circ}$  und 1  $\ell$  Wasser von  $60^{\circ}$  mischt, man 2  $\ell$  Wasser von  $0^{\circ}$  als Ergebniss erhält<sup>6)</sup>. Daraus folgt, dass das Eis  $60^{\circ}$  Wärme verschluckt, indem es flüssig wird, was man in folgender Weise, unabhängig von den willkürlichen Eintheilungen der Gewichte und des Thermometers, ausdrücken kann: die Wärme, welche nöthig ist, um Eis zu schmelzen, ist gleich  $\frac{1}{3}$  derjenigen, welche das gleiche Gewicht Wasser von der Temperatur des schmelzenden Eises auf diejenige des siedenden Wassers erhöhen kann. Von diesem Ergebniss ausgehend, und auf Grund von Versuchen, welche wir über mehrere feste und flüssige Körper angestellt haben, ergibt sich folgende Tabelle der specifischen Wärmen.

## Specifische Wärmen.

Gewöhnliches Wasser . . . . .	1
Eisenblech oder gehämmertes Eisen . . . . .	0,109985
Bleifreies Glas oder Crystall . . . . .	0,1929
Quecksilber . . . . .	0,029
Ungelöschter Kalk des Handels . . . . .	0,21689
Mischung von Wasser und ungelöschtem Kalk im Verhältniss von 9 : 16 . . . . .	0,439116
Vitriöl vom specifischen Gewicht 1,87058 . . . .	0,334597
Mischung dieses Oeles mit Wasser im Verhältniss von 4 : 3 . . . . .	0,603162

hätte schützen können. Gerade diese äussere Umhüllung macht den Hauptvorthell unserer Apparate aus, ein Vorthell, welcher uns in den Stand gesetzt hat, Wärmemengen zu messen, die man bis jetzt nicht messen konnte, z. B. die Wärme, die sich entwickelt bei der Verbrennung und der Athmung. Uebrigens ist bei solchen Versuchen Eis dem Schnee vorzuziehen.

Mischung desselben Oeles mit Wasser im Verhältniss von 4 : 5 . . . . .	0,663102
Nicht rauchende Salpetersäure, deren specifisches Gewicht 1,29895 ist . . . . .	0,661391
Mischung dieser Säure mit ungelöschtem Kalk im Verhältniss von $9\frac{1}{2}$ : 1 . . . . .	0,61895
Mischung 1 Theil Salpeter mit 8 Theilen Wasser .	0,5167

Wir beabsichtigen, diese Tafel fortzusetzen, indem wir in sie eine grössere Zahl von Substanzen aufnehmen wollen. Es würde interessant sein, in einer und derselben Tafel die specifischen Gewichte der Körper, die Aenderungen, welche die Wärme in diesen specifischen Gewichten bewirkt, oder, was auf dasselbe hinauskommt, die relative Ausdehnbarkeit der Körper und ihre specifischen Wärmen zu haben. Die Vergleichung dieser Grössen wird vielleicht bemerkenswerthe Beziehungen dieser Grössen untereinander entdecken lassen. [302] Wir haben in dieser Rücksicht schon eine grosse Zahl von Versuchen über die Ausdehnung gemacht, welche wir zu veröffentlichen beabsichtigen, sobald sie ganz beendet sein werden.

Da die vorhergehende Tafel nur die Ergebnisse unserer Versuche enthält, wollen wir an einigen Beispielen zeigen, wie wir sie aus den Versuchen selbst gewonnen haben. Um z. B. die specifische Wärme des Bleches zu bestimmen, haben wir 5  $\mathscr{L}$ , 15 Unzen, 4 Drachmen, 33 Gran<sup>7)</sup> gewalzten Bleches in ein Blechgefäss gethan, dessen Gewicht 1  $\mathscr{L}$ , 4 Unzen, 4 Drachmen, 60 Gran war, und dessen Deckel aus demselben Metall 7 Unzen, 1 Drachme, 15 Gran wog; also war das Gesamtgewicht an Blechmasse 7  $\mathscr{L}$ , 11 Unzen, 2 Drachmen, 36 Gran oder 7,7070319  $\mathscr{L}$ . Wir haben diese Masse in einem Bade kochenden Wassers erwärmt, in welchem sie eine Temperatur von ungefähr 78° annahm. Wir haben sie dann in einen unserer Apparate gebracht. 11 Stunden später war die ganze Masse bis 0° abgekühlt, und nach vollständigem Abtropfen lieferte der Apparat 17 Unzen, 5 Drachmen, 4 Gran oder 1,109795  $\mathscr{L}$  geschmolzenen Eises. Diese Eismenge, dividirt durch die Masse des Bleches, ausgedrückt in Theilen des Pfundes und durch die Zahl der Grade, um welche seine Temperatur über 0 gesteigert war, d. h. durch das Product  $7,7070319 \times 78$  ergibt die Eismenge, welche 1  $\mathscr{L}$  Eisenblech schmelzen kann, wenn es sich um 1° abkühlt. Indem man diese letztere Menge mit 60 multiplicirt, hat man diejenige, welche 1  $\mathscr{L}$  Blech, erhitzt auf 60°,

schmelzen kann, wenn es sich bis  $0^{\circ}$  abkühlt. Man findet auf diese Weise 0,109985 für diese Menge in unserem Versuche. Aber 1  $\ell$  Wasser, wenn es sich um  $60^{\circ}$  abkühlt, kann 1  $\ell$  Eis schmelzen. Die specifische Wärme des Bleches verhält sich daher zu der des Wassers wie 0,109985 : 1, so dass, wenn man letztere als Einheit nimmt, die specifische Wärme des Bleches = 0,109985 ist. Ein zweiter Versuch hat uns bis auf  $\frac{1}{90}$  ungefähr dasselbe Resultat ergeben.

Um die specifischen Wärmen von Flüssigkeiten zu bestimmen, von Salpetersäure z. B., haben wir 4  $\ell$  dieser Flüssigkeit in einen bleifreien Glaskolben gethan, welcher 8 Unzen, 4 Drachmen wog und haben [303] die ganze Masse in einem Bade kochenden Wassers erhitzt. Ein kleines Thermometer im Innern der Flasche zeigte  $80^{\circ}$  an. Indem wir sodann diese Flasche in einen unserer Apparate brachten, beobachteten wir am Ende von 24 Stunden, dass das Ganze bis  $0^{\circ}$  abgekühlt war. Der gut ausgetropfte Apparat lieferte 3  $\ell$ , 10 Unzen, 5 Drachmen oder 3,6640625  $\ell$  geschmolzenen Eises. Man muss davon abziehen das Eis, welches die Wärme des Gefässes hat schmelzen müssen. Nun ist die specifische Wärme des Glases 0,1929. 1  $\ell$  Glas, indem es sich von  $60^{\circ}$  abkühlt, muss 0,1929  $\ell$  Eis schmelzen. Hierans ist leicht abzuleiten, dass das von uns angewendete Glasgefäss, indem es sich von  $80^{\circ}$  abkühlte, 0,1366420  $\ell$  Eis schmelzen musste; also war die durch die Säure geschmolzene Menge 3,5274205  $\ell$ . Indem man diese Menge dividirt durch das Product der Masse der Säure und der Zahl der Grade, um welche ihre Temperatur über  $0^{\circ}$  war, und den Quotienten mit 60 multiplicirt, findet man, dass 1  $\ell$  Salpetersäure, wenn es sich um  $60^{\circ}$  abkühlt, 0,661391 Eis schmelzen kann, woraus folgt, dass die specifische Wärme dieser Säure = 0,661391 ist. Auf diese Weise haben wir die vorhergehende Tabelle entworfen. Sie setzt voraus, dass das Eis, indem es sich zu Wasser auflöst, 60 Wärmegrade absorbirt. Die Versuche, aus denen wir dieses Ergebniss abgeleitet haben, sind folgende:

In ein Blechgefäss, welches mit seinem Deckel aus demselben Stoffe 1,7347  $\ell$  wog, thaten wir 2,74349  $\ell$  Wasser, und, nachdem wir das Ganze auf  $79\frac{1}{2}^{\circ}$  erwärmt hatten, brachten wir es in einen unserer Apparate. 16 Stunden später, als die Masse bis auf  $0^{\circ}$  abgekühlt war, lieferte der gut ausgetropfte Apparat 3,966797  $\ell$  geschmolzenen Eises. Hiervon musste das Gefäss geschmolzen haben 0,252219  $\ell$ . Die Eismenge, welche durch das Wasser geschmolzen war, betrug demnach 3,714578  $\ell$ .

Wenn demnach  $3,714578 \text{ } \mathscr{A}$   $79\frac{1}{2}^{\circ}$  entsprechen, dann entsprechen  $2,74349 \text{ } \mathscr{A}$  der Temperatur  $58,716^{\circ}$ . Das ist die Zahl von Temperaturgraden, welche das Wasser haben müsste nach diesem Versuche, um ein gleiches Gewicht Eis zu schmelzen.

Wir haben sodann diese Zahl noch auf eine andere Weise bestimmt. Indem wir in einem unserer Apparate  $4 \text{ } \mathscr{A}$ , 8 Unzen Wasser von  $70^{\circ}$  gossen, haben wir aus demselben  $9 \text{ } \mathscr{A}$  12 Unzen Wasser von Gefriertemperatur gewonnen. [304] In diesem Versuche haben  $4 \text{ } \mathscr{A}$ , 8 Unzen von  $70^{\circ}$   $5 \text{ } \mathscr{A}$ , 4 Unzen Eis geschmolzen, woraus folgt, dass, um  $4 \text{ } \mathscr{A}$  8 Unzen zu schmelzen, das Wasser hätte  $60^{\circ}$  haben müssen. Ein gleicher Versuch hat uns ergeben  $60,856$  für dieselbe Zahl. Indem wir das Mittel aus diesen Ergebnissen und einigen anderen, ähnlichen nahmen, haben wir die Zahl der Wärmegrade, welche Eis absorbirt, indem es zu Wasser schmilzt, auf  $60$  festgesetzt, woraus folgt, dass umgekehrt die Verwandlung von Wasser in Eis  $60$  Wärmegrade frei macht.

Die Versuche über die bei Verbindungen freiwerdende Wärme haben die folgenden Ergebnisse geliefert:

Mengen von geschmolzenem Eis durch  $1 \text{ } \mathscr{A}$  der Mischung.

	Pfund	Unz.	Drachm.	Gran
Vitriolöl vom specifischen Gewicht $1,87058$ mit Wasser im Verhältniss von $4 : 3$ . . . . .	0	14	2	62
Dasselbe Oel mit Wasser im Verhältniss von $4 : 5$ . . . . .	0	12	6	45
Wasser mit ungelöschtem Kalk des Handels im Verhältniss von $9 : 16$	1	8	3	60
Nicht rauchende Salpetersäure vom specifischen Gewicht $1,29895$ mit ungelöschtem Kalk im Verhältniss von $9\frac{1}{2} : 1$ . . . . .	1	0	2	0

Diese Mengen geschmolzenen Eises sind das Product der Verbindung der Substanzen allein. Wir haben sie zusammengemischt bei der Temperatur  $0^{\circ}$  in Gefässen, die auf dieselbe Temperatur gebracht waren, und die durch ihre Mischung producirte Wärme, indem sie sich bis auf  $0^{\circ}$  abkühlte innerhalb unserer Apparate, hat die vorgenannten Eismengen geschmolzen. Wir haben alle unsere Ergebnisse reducirt auf das, was  $1 \text{ } \mathscr{A}$  der Mischung

dieser Substanz ergeben würde, damit sie leichter vergleichbar seien. Aber um unsern Versuchen mehr Präcision zu geben, haben wir viel erheblichere Massen angewendet. Wir haben z. B. vereinigt 2  $\mathcal{L}$  Vitriolöl von  $0^{\circ}$  mit  $1\frac{1}{2}$   $\mathcal{L}$  Wasser von  $0^{\circ}$ , und die aus dieser Verbindung resultirende Wärme hat 3  $\mathcal{L}$ , 2 Unzen, 2 Drachmen Eis geschmolzen, woraus wir geschlossen haben, dass 1  $\mathcal{L}$  der Mischung schmelzen muss 4 Unzen, 2 Drachmen, 62 Gran Eis.

[305] Endlich haben wir folgendes Ergebniss erhalten bei der Verbrennung von Körpern und über die thierische Wärme:

Menge geschmolzenen Eises.

	Pfund	Unz.	Drachm.	Gran
Durch Verpuffung 1 Unze Salpeter mit $\frac{1}{2}$ Unze Kohle . . . . .	0	12	0	0
Durch Verpuffung 1 Unze Salpeter mit 1 Unze Schwefelblumen . .	2	0	0	0
Durch Verbrennung 1 Unze Phosphor	6	4	0	48
Durch Verbrennung 1 Unze Schwefeläther . . . . .	4	10	2	36
Durch Verbrennung 1 Unze Kohle .	6	2	0	0
Durch die Wärme eines Meer-schweinchens in 10 Stunden . .	0	13	1	$13\frac{1}{2}$

Diese Zahlen sind das Ergebniss der folgenden Versuche:

Wir haben in einem unserer Apparate 1 Unze, 4 Drachmen Salpeter mit 4 Drachmen Kohle verpuffen lassen und wir haben 1  $\mathcal{L}$ , 2 Unzen geschmolzenen Eises erhalten. Das gibt für 1 Unze Salpeter 12 Unzen geschmolzenen Eises.

Die Verpuffung 1 Unze Salpeter mit 1 Unze Schwefelblumen lieferte uns 2  $\mathcal{L}$  geschmolzenen Eises.

Wir nahmen vier kleine irdene Gefässe und brachten in jedes derselben 1 Drachme Phosphor. Wir setzten sodann dieses Gefäss in einen unserer Apparate, entzündeten nacheinander mit einem rothglühenden Eisen den Phosphor, welchen sie enthielten, indem wir eine Zwischenzeit von 25—30 Minuten zwischen jeder Entzündung liessen. Das äussere Thermometer zeigte zwischen  $0$  und  $1^{\circ}$  derart, dass die Wärme der atmosphärischen Luft, welche in den Apparat eintrat, um die durch den Phosphor bei der Verbrennung absorbirte zu ersetzen, keinen merklichen Fehler in diesem Versuch bewirken konnte. Nicht aller Phosphor verbrannte; es blieben ungefähr 24 Gran zurtck. Der gut

ausgetropfte Apparat lieferte 2  $\mathcal{H}$ , 13 Unzen, 7 Drachmen geschmolzenen Eises, und diese Menge, welche der Verbrennung von 3 Drachmen, 48 Gran Phosphor entsprach, gibt 6  $\mathcal{H}$ , 4 Unzen, 48 Gran für die Eismenge, welche eine Unze Phosphor beim Verbrennen schmelzen kann.

[306] Als das äussere Thermometer auf  $2^{\circ}$  stand, brachten wir in einen unserer Apparate eine mit Aether gefüllte Flasche und zündeten den Aether sodann an. Um die Verbrennung zu unterhalten, führten wir in den Apparat frische Luft ein mit Hilfe eines Blasbalges. Wir verbrannten auf diese Weise 5 Drachmen, 60 Gran Aether. Der ausgetropfte Apparat lieferte 3  $\mathcal{H}$ , 6 Unzen, 1 Drachme, 36 Gran geschmolzenen Eises, was 4  $\mathcal{H}$ , 10 Unzen, 2 Drachmen, 36 Gran als diejenige Eismenge ergibt, welche 1 Unze Aether schmelzen kann.

Wir nahmen ein kleines irdenes Gefäss und liessen es trocknen. Nachdem es auf eine Waage gestellt und sehr genau tarirt war, brachten wir glühende Kohlen hinein und bliesen darauf, um sie rothglühend zu erhalten. Wir benutzten den Augenblick, wo ihr Gewicht 1 Unze war, und schlossen sie sofort in einen unserer Apparate ein. Ihre Verbrennung im Innern des Apparates wurde mit Hilfe eines Blasbalges unterhalten. Sie waren in 32 Minuten verzehrt. Zu Beginn des Versuches zeigte das äussere Thermometer  $1\frac{1}{2}^{\circ}$ . Es stieg bis auf  $2\frac{1}{2}^{\circ}$  während des Versuches. Der gut ausgetropfte Apparat lieferte 6  $\mathcal{H}$ , 2 Unzen geschmolzenen Eises. Das ist das Product der Verbrennung von 1 Unze Kohle.

Als das äussere Thermometer  $1\frac{1}{2}^{\circ}$  zeigte, brachten wir in einen unserer Apparate ein Meerschweinchen, dessen innere Wärme ungefähr  $32^{\circ}$  betrug, d. h. demnach nicht wesentlich anders als die des menschlichen Körpers. Damit es während des Versuches nicht leide, setzten wir es in einen mit Baumwolle ausgelegten Korb, dessen Temperatur  $0^{\circ}$  war. Das Thier blieb 5 Stunden 36 Minuten in dem Apparate. In dieser Zeit gaben wir ihm vier- oder fünfmal frische Luft mit Hilfe eines Blasbalges. Als wir es herausnahmen, liessen wir den Korb im Apparate und warteten, bis er abgekühlt war. Der gut ausgetropfte Apparat lieferte ungefähr 7 Unzen geschmolzenen Eises.

In einem zweiten Versuche zeigte das äussere Thermometer  $1\frac{1}{2}^{\circ}$ . Dasselbe Meerschweinchen blieb 10 Stunden, 36 Minuten im Apparat und die Luft wurde nur dreimal erneuert. Der Apparat lieferte 14 Unzen, 5 Drachmen geschmolzenen Eises. Das Thier schien nicht unter diesen Versuchen zu leiden.

[307] Nach dem ersten Versuche ist die Menge Eis, welche das Thier in 10 Stunden schmelzen kann, 12 Unzen, 4 Drachmen. Diese Menge ist nach dem zweiten Versuche in demselben Zeitraum gleich 13 Unzen, 6 Drachmen, 27 Gran. Die Mittelzahl zwischen den beiden Ergebnissen beträgt 13 Unzen, 1 Drachme,  $13\frac{1}{2}$  Gran.

### Artikel III.

#### Prüfung der vorhergehenden Versuche und Betrachtungen über die Theorie der Wärme.

Um eine vollständige Theorie der Wärme aufzustellen, müsste man ein Thermometer haben, dessen Theilung proportional den Wärmemengen wäre, die in der Flüssigkeit, aus welcher der Thermometer besteht, enthalten sind, und das im Stande wäre, alle möglichen Temperaturgrade zu messen.

Man müsste sodann das Gesetz kennen, welches zwischen der Wärme der verschiedenen Substanzen und den entsprechenden Graden dieses Thermometers besteht, derart, dass, wenn man die Zahl der Grade als Abscissen einer Curve nimmt und die entsprechenden Wärmemengen eines Körpers als Ordinaten, man die Curve, die durch die Endpunkte der letzteren geht, ziehen könnte. Wenn dieser Körper zugleich die Flüssigkeit wäre, aus der das Thermometer besteht, so müsste jene Linie eine gerade sein, da wir voraussetzen, dass das Thermometer durch seine Eintheilung die Wärmemenge der Flüssigkeit angebe. Es ist aber möglich, dass die Wärmegrade nicht proportional bei verschiedenen Körpern anwachsen, und dass demnach die genannte Curve nicht dieselbe sei für verschiedene Körper.

Es wäre ausserdem nothwendig, die absoluten Wärmemengen zu kennen, welche die Körper bei einer gegebenen Temperatur enthalten.

Endlich müsste man die Mengen der freien Wärme kennen, welche bei Verbindungen oder Zersetzungen sich bilden oder verloren gehen.

Mit Hilfe dieser Daten wäre man im Stande, alle auf die Wärme bezüglichen Probleme zu lösen bei den verschiedenen Aenderungen, welche die Körper bei ihren gegenseitigen Einwirkungen erfahren. Aber diese Daten können nur das Ergebniss einer fast unendlichen Menge von sehr zarten und bei sehr verschiedenen Temperaturgraden ausgeführten Versuchen sein.

[308] Wir sind noch weit entfernt, sie zu kennen; daher

beschränken wir uns auf die Prüfung einiger interessanter Aufgaben über die Wärme.

Die im vorhergehenden Artikel mitgetheilten Versuche geben nicht die Verhältnisse der absoluten Wärme der Körper. Sie lehren nur kennen die Verhältnisse der Wärmemengen, welche nöthig sind um ihre Temperatur auf eine gleiche Zahl von Graden zu erhöhen, derart, dass die specifische Wärme, welche wir in Vorstehendem bestimmt haben, genau gesprochen Nichts ist, als das Verhältniss der Differentiale der absoluten Wärmemengen. Sie würde nur dann das Verhältniss dieser Mengen selber darstellen, wenn man voraussetzen dürfte, dass sie ihren Differenzen proportional seien. Aber diese Voraussetzung ist mindestens sehr zweifelhaft, und darf nicht zugelassen werden, wenn man sich nicht auf eine grosse Zahl von Versuchen stützen kann. Ein bequemes Mittel, sich davon zu versichern, wäre, zu beobachten, ob die Mengen des durch die Körper geschmolzenen Eises, wenn diese sich von 300 oder 400 Graden abkühlen, verhältnissmässig dieselben sind, als wenn sie nur von 60—80° sich abkühlen. Es ist das eine Aufgabe, welche zu prüfen wir einer andern Abhandlung vorbehalten.

Alle Körper auf der Erde, und dieser Planet selbst, sind durchdrungen von einer grossen Wärmemenge, von der wir sie nicht ganz befreien können, bis zu welchem Grade wir auch ihre Temperatur herabsetzen mögen. Der Nullpunkt des Thermometers bezeichnet demnach eine erhebliche Wärmemenge, und es wäre interessant, diese dem ganzen System der irdischen Körper gemeinsame Wärme in Graden des Thermometers kennen zu lernen. Dieses Problem lässt sich zurückführen darauf, das Verhältniss der absoluten Wärmemenge, die in einem Körper eingeschlossen ist, zu bestimmen, wenn dessen Temperatur 0 ist, zu dem Wärmezunachs, welcher seine Temperatur um 1° erhöht. Die einfache Mischung von Substanzen kann uns dies Verhältniss nicht anzeigen, weil die Körper sich wechselseitig nur erwärmen im Verhältniss ihrer Wärmeüberschüsse und sonach die ihnen gemeinsame Wärme unbekannt bleibt, gerade so wie die Allgemeinbewegung, die uns in dem Raume fortführt, unmerklich ist in den Bewegungen, welche die Körper sich gegenseitig auf der Erdoberfläche mittheilen. Da die Wärme, welche sich entwickelt bei den [309] Verbindungen, nicht die Wirkung einer Ungleichheit der Temperatur der Körper ist, welche man verbindet, so könnte sie uns vielleicht zum gesuchten Verhältniss



führen. Sehen wir desshalb, welchen Nutzen man aus diesen Erscheinungen ziehen kann.

Sei  $x$  das Verhältniss der im Wasser bei  $0^{\circ}$  enthaltenen Wärme zu derjenigen, welche seine Temperatur um  $1^{\circ}$  erhöhen kann.  $x$  wird dann ausdrücken die Zahl der Thermometergrade, welche die Wärme des Wassers bei  $0^{\circ}$  darstellt, und, da 60 Wärmegrade eines Pfundes Wasser 1  $\mathcal{L}$  Eis schmelzen können, so wäre die gesammte in 1  $\mathcal{L}$  Wasser bei  $0^{\circ}$  enthaltene Wärme im Stande,  $\frac{x}{60}$   $\mathcal{L}$  zu schmelzen. Dieses angenommen.

Betrachten wir zwei beliebige Substanzen bei der Temperatur  $0^{\circ}$ . Es seien  $m$  und  $n$ , ihre Gewichte, ausgedrückt in Theilen des Pfundes als Einheit,  $a$  und  $b$  die Verhältnisse der Wärmemengen, welche in 1  $\mathcal{L}$  jeder dieser Substanzen bei  $0^{\circ}$  enthalten sind zu derjenigen, welche 1  $\mathcal{L}$  Wasser bei derselben Temperatur enthält. Setzen wir sodann voraus, dass, wenn man sie miteinander bei  $0^{\circ}$  verbindet, ihre Mischung sich erwärme und, indem sie sich wieder auf  $0^{\circ}$  abkühlt, die Zahl  $g$   $\mathcal{L}$  Eis schmelze. Setzen wir ferner voraus, dass die freie Wärme, welche sich bei der Vereinigung der Körper selbst bildet, die Zahl  $y$   $\mathcal{L}$  Eis schmelzen könne, wobei  $y$  negativ angenommen werden muss, wenn es sich um einen Verlust von freier Wärme handelt. Nennen wir endlich  $c$  das Verhältniss der Wärme, enthalten in 1  $\mathcal{L}$  der Mischung bei  $0^{\circ}$  zu derjenigen, welche 1  $\mathcal{L}$  Wasser bei derselben Temperatur enthält.

Die Eismenge, welche die gesammte Wärme schmelzen kann, die enthalten ist in 1  $\mathcal{L}$  der ersten Substanz, ist augenscheinlich gleich  $\frac{ax}{60}$ , also für  $m$   $\mathcal{L}$   $= \frac{max}{60}$ ; ebenso wäre  $\frac{nbx}{60}$  die

Eismenge, welche die in der Zahl  $n$   $\mathcal{L}$  des zweiten Körpers enthaltene Wärmemenge schmelzen könnte. Fügt man die Summe dieser beiden Wärmemengen zu  $y$ , so würde man haben  $\frac{(ma + nb)x}{60} + y$  als Ausdruck der gesammten Eismenge, welche

die freie Wärme nach der Verbindung schmelzen könnte. Aber die Menge geschmolzenen Eises bei der Abkühlung des Gemisches ist  $g$  und diejenige, welche die noch im Gemisch enthaltene

Wärme schmelzen könnte, ist  $\frac{(m+n)cx}{60}$ , also ist  $\frac{(m+n)cx}{60} + g$

ein zweiter [310] Ausdruck der Eismenge, welche die gesammte freie Wärme, die nach der Verbindung besteht, schmelzen

könnte. Indem man diesen Ausdruck dem vorhergehenden gleichsetzt, erhält man

$$\frac{(ma + nb)x}{60} + y = \frac{(m + n)cx}{60} + g$$

oder 
$$x = \frac{60(g - y)}{m(a - c) + n(b - c)}$$

Das ist ein sehr einfacher Ausdruck der Zahl der Grade, welche der Wärme des Wassers bei 0° entspricht, aber er setzt voraus, dass man  $a, b, c, y$  kenne, und wir haben die Unsicherheit, welche in dieser Beziehung herrscht, gesehen.

Bei einigen Versuchen, welche man schon gemacht hat, um eine Theorie der Wärme aufzustellen, hat man vorausgesetzt, dass die Menge der freien Wärme stets dieselbe ist vor und nach der Vereinigung. Man hat ansserdem vorausgesetzt, dass die specifischen Wärmen der Körper die Verhältnisse ihrer absoluten Wärmemengen ausdrücken, oder, was auf dasselbe hinauskommt, dass ihre Wärmezuwüchse, welche gleichen Zuwüchsen der Temperatur entsprechen, proportional sind den absoluten Wärmemengen. In diesen beiden Hypothesen, den einfachsten, welche man machen kann, ist  $y = 0$  und für  $a, b, c$  kann man setzen die specif. Wärmen, welche wir in dem vorhergehenden Artikel bestimmt haben. Man hätte darnach:

$$x = \frac{60g}{m(a - c) + n(b - c)}$$

Es handelt sich jetzt nur noch darum, diese Formel auf das Ergebniss der verschiedenen Versuche anzuwenden. Denn wenn man stets denselben Werth von  $x$  findet, welches auch die Natur der Stoffe sei, die man vereinigt, so würde das eine Probe für die Wahrheit jener Hypothesen sein. In der Absicht, einen so interessanten Punkt der Wärmetheorie sicher zu stellen, haben wir mehrere der oben erwähnten Versuche angestellt.

Betrachten wir zuerst die Verbindungen von Wasser und ungelöschtem Kalk; indem man sie bei der Temperatur 0° zusammen mischt im Verhältniss von 9 : 16, haben wir beobachtet, dass 1  $\mathcal{L}$  dieser Mischung, wenn es sich auf 0° abkühlt, 1  $\mathcal{L}$ , 8 Unzen, 3 Drachmen, 62 Gran, oder 1,52995  $\mathcal{L}$  Eis schmilzt, also ist in diesem Falle  $g = 1,52995$ . Man hat demnach [311

$m = \frac{9}{15}$  und  $n = \frac{16}{25}$ , die specif. Wärme  $a$  des Wassers = 1, die specif. Wärme  $b$  des ungelöschten Kalkes = 0,21659 und die

specif. Wärme des Gemisches  $c = 0,439116$ . Diese Werthe in die vorhergehende Formel eingesetzt, ergeben

$$x = 1537,8$$

also würde in diesem Falle die Wärmemenge des Wassers bei  $0^{\circ}$  entsprechen  $1537\frac{1}{2}^{\circ}$  des Thermometers, d. h. sie ist ungefähr 1538 Mal grösser als diejenige, welche seine Temperatur um  $1^{\circ}$  erhöht.

Die Mischung von Vitriolöl und Wasser im Verhältniss von 4 : 3 auf dieselbe Weise berechnet, gibt

$$x = 3241,9.$$

Die Mischung von Vitriolöl und Wasser im Verhältniss von 4 : 5 ergibt

$$x = 1169,1.$$

Endlich findet man durch die Mischung von Salpetersäure und ungelöschtem Kalk im Verhältniss von  $9\frac{1}{2} : 1$

$$x = \frac{1889}{-0,01783}$$

Dieser negative Nenner gibt dem  $x$  einen physikalisch unmöglichen Werth. Er würde mithin beweisen, dass die Hypothesen, von denen wir ausgegangen, falsch sind, wenn die Werthe der specif. Wärmen, deren wir uns bedient haben, streng richtig sind.

Man kann zu diesen Werthen von  $x$  diejenigen hinzufügen, welche Herr *Kirwan* aus der Vergleichung der specifischen Wärmen des Wassers und des Eises abgeleitet hat. Nach diesem ausgezeichneten Physiker wäre die specif. Wärme des Wassers  $= 1$  gesetzt, die des Eises  $= 0,9$ . Wenn man nun beachtet, dass, wenn 1  $\mathcal{A}$  Wasser bei  $0^{\circ}$  plötzlich zu Eis erstarrt, es nach dem, was vorausgeschickt worden, eine Wärmemenge entwickelt, die fähig ist, 1  $\mathcal{A}$  Eis zu schmelzen, so könnte man auf diesen Fall die vorhergehende Formel anwenden, indem man  $g = 1$ , die Masse  $m$  des Wassers  $= 1$ , seine specifische Wärme  $a = 1$  und die specif. Wärme  $c$  [312] des Resultates, welches in diesem Falle 1  $\mathcal{A}$  Eis ist,  $= 0,9$  setzt. Endlich, da in diese Operation keine andern Substanzen eingehen als Wasser, von dem man voraussetzt, dass es sich in Eis verwandelt, kann man  $n = 0$  setzen. Die obige Formel ergibt demnach

$$x = 600.$$

Die geringe Uebereinstimmung, welche unter diesen fünf Werthen von  $x$  besteht, scheint ganz und gar die Theorie zu zerstören, welche auf die beiden vorhergehenden Hypothesen



gegründet ist, aber man muss beachten, dass eine geringfügige Abänderung, und zwar höchstens um  $\frac{1}{40}$  in den Werthen der specif. Wärmen, von denen wir Gebrauch gemacht haben, genügt, um alle unsere Resultate zur Uebereinstimmung zu bringen. Nun können wir nicht dafür stehen, dass ein so kleiner Fehler nicht in unsere Versuche sich eingeschlichen hat. Sie sind daher weder günstig noch entgegenstehend für jene Theorie, und Alles, was man aus ihnen schliessen könnte, ist, dass, wenn die Theorie, um die es sich handelt, wahrscheinlich wäre, man mindestens auf  $600^\circ$  die absolute Wärme der Körper, deren Temperatur am Thermometer  $= 0^\circ$  ist, ansetzen müsste. Denn um die Werthe von  $x$  auf Zahlen unter 600 zu bringen, müsste man in unseren Versuchen grössere Fehler annehmen, als ihnen zukommen<sup>6)</sup>.

Die Genauigkeit, bis zu welcher es nöthig wäre, die specif. Wärmen der Körper zu kennen, macht die Prüfung der vorhergehenden Theorie sehr schwer, zum Mindesten durch diejenigen Verbindungen, welche wir angewendet haben. Das kommt daher, dass die absolute Wärme der Körper sehr hoch ist im Vergleich zu derjenigen, welche sie bei den Verbindungen entwickeln. Ein kleiner Fehler in der specif. Wärme erzeugt daher sehr grosse für die Menge der absoluten Wärmen. Man kann diesem Uebelstande entgehen, wenn man Gebrauch macht von Verbindungen, bei denen die entwickelte Wärme einen erheblichen Bruchtheil der absoluten ausmacht. Solche Verbindungen sind: die der reinen Luft<sup>9)</sup>, sei es mit Phosphor bei der Bildung von phosphoriger Säure, sei es mit Schwefel bei der Bildung von schwefliger Säure. Man könnte auch Gebrauch machen von den Verbindungen, bei welchen eine Abkühlung erzeugt wird. Wenn man sich erinnert an einige Versuche, welche wir schon über derartige Verbindungen gemacht haben, kann man sich nicht [313] enthalten zu erkennen, entweder dass die freie Wärme nicht die gleiche ist vor und nach der Verbindung, oder dass die specifischen Wärmen nicht die Verhältnisse der absoluten anzeigen.

Um das zu zeigen, wenden wir uns noch einmal zu der Formel

$$x = \frac{60g}{m(a-c) + n(b-c)}.$$

Ogleich wir sie nur angewendet haben auf Verbindungen, bei denen Wärme entwickelt wird, kann sie nichts destoweniger auch dienen für solche, bei denen eine Abkühlung entsteht, indem man für diesen Fall  $g$  negativ nimmt, und da der Werth  $x$

nothwendiger Weise positiv ist, so muss der Nenner von gleichem Zeichen sein wie  $g$ , d. h. er muss positiv sein, wenn Wärme entwickelt wird, und negativ im entgegengesetzten Falle; also ist im erstern Falle  $c < \frac{ma + nb}{m + n}$ , im zweiten Falle ist es grösser.

Nun weiss man, dass bei der Auflösung von Salpeter und Kochsalz Abkühlung stattfindet. Also ist in Bezug auf diese Lösung die specif. Wärme  $c$  des Gemenges nothwendig  $> \frac{ma + nb}{m + n}$ .

Aber beim Mischen von 1  $\mathcal{M}$  Salpeter mit 8  $\mathcal{M}$  Wasser hat man  $m = 1$ ,  $n = 8$ ,  $b = 1$ ; woraus folgt,  $c > \frac{8}{9} + \frac{a}{9}$  oder  $c >$

$0,88889 + \frac{a}{9}$ , wo  $a$  die specif. Wärme des Salpeters bedeutet.

Der Versuch hat uns ergeben  $c = 0,8167$ , was von dem vorhergehenden Resultate zu sehr abweicht, als dass man diese Abweichung Versuchsfehlern anrechnen könnte. Die Versuche, welche Herr *Kirwan* über die Auflösung von Salpeter und Kochsalz gemacht hat, entfernen sich noch mehr von der Theorie, um die es sich handelt. Wir haben also Ursache zu denken, dass sie nicht allgemein gültig sei, und dass sie in mehreren Fällen erhebliche Ausnahmen erleide. Die Kenntniss der specifischen Wärmen der Substanzen und ihrer Verbindungen kann uns daher nicht führen zu derjenigen der Wärme, welche sie bei ihren Vereinigungen entwickeln müssen. Der Versuch allein kann uns über diesen Punkt aufklären. Wir werden ihn als Führer nehmen in der Bestimmung der Erscheinungen der Wärme, welche die Vereinigung der reinen Luft mit den Körpern entwickelt, wichtige Erscheinungen, von denen die Verbrennung und die thierische Wärme abhängen.

[314] Eis, welches sich in Wasser verwandelt, absorbirt, wie man im vorhergehenden Artikel gesehen hat, 60 Wärmegrade. Diese Eigenschaft, Wärme zu absorbiren beim Flüssigwerden, ist nicht diesem Stoff allein eigen. Man kann sich allgemein davon überzeugen, dass bei dem Uebergange aller Körper in den flüssigen Zustand Wärmeabsorption stattfindet; denn wenn bei diesem Uebergange ein Körper Wärme entwickeln würde, so müsste man sie ihm entziehen, um ihn flüssig zu machen; er würde dann fest werden durch Wärme und flüssig durch Kälte. was der Erfahrung, die wir über Schmelzung der Körper besitzen, widerspricht. Der Fall, dass bei dem Uebergang in den

flüssigen Zustand weder Entwicklung noch Absorption von Wärme stattfindet, ist zwar mathematisch möglich, aber außerordentlich wenig wahrscheinlich. Man muss ihn ansehen als Grenzwert der bei diesem Uebergange absorbirten Wärmemenge. Hieraus können wir uns erheben zu einem viel allgemeineren Princip, das sich auf alle durch die Wärme hervorgerufenen Erscheinungen erstreckt: bei den Veränderungen, welche die Wärme im Zustande eines Systems von Körpern hervorrufen, findet stets Absorption von Wärme statt derart, dass der Zustand, welcher unmittelbar aus einem andern, durch eine genügende Zufuhr von Wärme hervorgeht, diese Wärme absorbirt, ohne dass der Temperaturgrad des Systems erhöht wird, z. B. bei der Verwandlung von Wasser in Dampf wird fortwährend Wärme absorbirt und das Thermometer, welches man in das siedende Wasser oder in die Dämpfe, die sich daraus erheben, einführt, bleibt stets auf demselben Grade. Dasselbe muss stattfinden bei allen Zersetzungen, welche einzig die Wirkung der Wärme sind, und, wenn bei einigen Wärme entwickelt wird, so ist diese Wärmentwicklung besondern Ursachen zuzuschreiben. Bei der Verpuffung des Salpeters mit Kohle z. B. absorbirt der Salpeter, indem er sich zersetzt, Wärme; aber da zu gleicher Zeit die Basis der fixen Luft, welche in der Kohle enthalten ist<sup>10)</sup>, sich der reinen Luft des Salpeters bemächtigt, so erzeugt diese Vereinigung eine beträchtliche Wärme.

Da die Ausdehnung, die Schmelzung und die Verdampfung ebenso viele Wirkungen der Wärme sind, so kann man mit viel Wahrscheinlichkeit voraussetzen, dass bei der Hervorbringung des ersten dieser Effecte wie bei der der andern eine Wärmemenge absorbirt und demnach für das Thermometer nicht merkbar wird. Aber der Uebergang [315] eines Körpers in seine verschiedenen Ausdehnungszustände findet in unmerklichen Abstufungen statt. Man kann daher die derart absorbirte Wärmemenge nur erkennen an der Zunahme der specif. Wärme. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass die specif. Wärmen der Körper mit ihrer Temperatur steigen, aber nach verschiedenen Gesetzen für jeden einzelnen Körper, welche abhängen von ihrer eigenthümlichen Constitution, und das ist ein neuer Grund, das Princip zurückzuweisen, welches voraussetzt, dass die absoluten Wärmemengen den specifischen Wärmen proportional seien.

Der Uebergang der Körper von einem Zustand zum andern durch Wirkung der Wärme muss sehr eigenthümliche Phänomene

darbieten, welche sich auf die Gesetze des Wärmegleichgewichtes beziehen und über welche wir hier einige Betrachtungen anstellen wollen.

In einem System von Körpern, auf welches irgendwelche Kräfte einwirken, gibt es häufig mehrere Gleichgewichtszustände; so wird ein rechtwinkeliges Parallelepipedon unter dem Einfluss der Schwere im Gleichgewicht sein auf jeder seiner Oberflächen. Man kann es auch noch in demselben erhalten, indem man es auf eine seiner Kanten ansetzt, vorausgesetzt, dass die Verticale, welche durch seinen Schwerpunkt geht, diese Kante schneidet. Aber dieser Gleichgewichtszustand unterscheidet sich von dem vorhergehenden dadurch, dass er nicht fest ist. Der geringste Anstoss genügt, um ihn zu stören. Dasselbe gilt für das Gleichgewicht des Parallelepipedons auf einer seiner Flächen, wenn sie sehr klein ist im Verhältniss zu den andern. Dies vorausgesetzt:

Stellen wir uns zwei Körper vor von verschiedener Temperatur, die miteinander in Berührung sind, und sehen wir ab von andern Körpern, welche deren Temperatur erhöhen oder herabsetzen könnten. Es ist klar, dass die Wärme sich nur ins Gleichgewicht setzen kann auf eine Art, d. h. indem sie sich in den beiden Körpern ausbreitet, bis ihre Temperatur die nämliche ist. Aber wenn durch eine Erhöhung oder Verminderung der Wärme die Körper ihren Zustand ändern können, dann gibt es mehrere Arten des Wärmegleichgewichtes. Um das zu zeigen, betrachten wir 1  $\mathcal{W}$  Wasser, dessen Theilchen alle auf einer Temperatur von  $c$  Graden unter 0 seien. In diesem Zustand würde die Wärme im Gleichgewicht sein und das Wasser sich flüssig erhalten, wenn  $c$  eine sehr kleine Zahl wäre; denn in diesem Falle können die Moleküle des Wassers nicht [316] sich so ordnen, dass sie Eis bilden, ohne Wärme zu entwickeln, welche demnach nmsomehr der Bildung von Eis sich entgegenstellen würde, als sie grössere Schwierigkeiten finden würde, sich zu verbreiten. Setzen wir nun voraus, dass der  $n^{\text{te}}$  Theil dieses  $\mathcal{W}$  Wasser zu Eis werde, dann würde dieser eine Wärme entwickeln  $= \frac{60^{\circ}}{n}$ ;

diese Wärme würde sich in dem Eise und Wasser ausbreiten, derart, dass, wenn man  $q$  das Verhältniss der specif. Wärme des Eises zu der des Wassers nennt, daraus in der ganzen Masse eine

Temperaturzunahme  $= \frac{60^{\circ}}{n + q - 1}$  sich ergeben würde. Es wird

also auch jetzt Wärmegleichgewicht wie im vorhergehenden Falle stattfinden, mit dem Unterschied, dass die Temperatur der Masse, welche vorher  $c^{\circ}$  unter  $0^{\circ}$  war, jetzt nur  $c - \frac{60^{\circ}}{n + q - 1}$  unter diesem Punkt wäre.

Da  $n$  unbestimmt ist, kann man es nach Belieben variiren lassen, woraus eine unendliche Zahl von möglichen Gleichgewichtszuständen der Wärme sich ergibt. Diese Zahl hat jedoch eine Grenze, die bestimmt wird durch die Bedingung, dass die Temperatur der Masse niemals den Nullpunkt des Thermometers überschreiten kann, weil bei diesem Grade das Eis zu schmelzen beginnt. Es ist daher nothwendig, dass  $c = \frac{60^{\circ}}{n + q - 1}$  positiv oder  $= 0$  sei; setzt man es  $= 0$ , so hat man als Grenzwert des Bruches  $\frac{1}{n}$

$$\frac{1}{n} = \frac{c}{60 + c - cq}$$

und dieser Werth drückt die grösste Wassermenge aus, welche in Eis verwandelt werden kann bei einer Anfangstemperatur von  $c^{\circ}$  unter  $0$ . Will man, dass die ganze Wassermenge sich in Eis verwandle, so muss man voraussetzen, dass  $\frac{1}{n} = 1$  sei, was ergibt  $c = \frac{60^{\circ}}{q}$ , und wenn man mit Herrn *Kirwan*  $q = 0,9$  setzt, so erhielte man  $c = 66\frac{2}{3}^{\circ}$ . Das ist also der geringste Kältegrad, welchen eine Wassermenge haben muss, um sich ganz und gar in Eis zu verwandeln, unter der Voraussetzung, dass alle durch die Eisbildung entwickelte Wärme sich nicht über die Grenzen des Wassers ausbreite. Aber dieser Grad ist viel niedriger in der Natur, wo die umgebenden Körper einen Theil jener Wärme aufnehmen.

Die Moleküle des Wassers haben im Zustande des Eises eine andere Lage gegen einander als im flüssigen Zustande. Wenn man sich nun vorstellt [317] eine Masse von Wasser bei einer Temperatur unter  $0$  und wenn man durch irgend eine Einwirkung die Lagerung dieser Moleküle ändert, so sieht man ein, dass bei dieser unbestimmten Mannigfaltigkeit der Bewegungen einige von ihnen sich in diejenige Lage zu begeben streben werden, welche nothwendig ist, um Eis zu bilden, und da diese Lage



eine derjenigen ist, bei welcher die Wärme im Gleichgewicht ist, so könnten sie dieselbe annehmen, wenn die Wärme, die sie aus derselben entfernt, sich schnell genug auf die benachbarten Moleküle überträgt; woraus folgt, dass der Zustand der Flüssigkeit des Wassers um so weniger fest sein wird, je tiefer seine Temperatur unter 0 liegt.

Vergleicht man nun diese Theorie mit der Erfahrung, so wird man vollkommene Uebereinstimmung finden; denn man weiss, dass man Wasser bei einer Temperatur von mehreren Graden unter 0 flüssig erhalten kann und dass in diesem Zustande häufig eine leichte Erschütterung genügt, um es in Eis zu verwandeln. Man hat Grund, anzunehmen, dass verschiedene andere Fälle von Uebergang eines Körpers in einen anderen Zustand in Folge von Wärmeabnahme ähnliche Erscheinungen darbieten werden.

Die Verwandtschaft der Wassermoleküle strebt darnach, sie zu vereinigen und Wärme zu entwickeln, welche sie von einander fern hält. Nun ist es sehr wahrscheinlich, dass ihre Anordnung im Zustande des Eises diejenige ist, bei welcher jene Kraft der Anziehung mit dem grössten Vortheil sich bethätigt. Hieraus folgt, dass eines der geeignetsten Mittel, um eine Wassermenge, welche unter 0° abgekühlt ist, zum Gefrieren zu bringen, sein muss die Berührung mit Eis. Dasselbe muss auch gelten für alle Krystallisationen, und das wird auch durch die Erfahrung bestätigt.

Das Gleichgewicht zwischen der Wärme, welche die Moleküle der Körper von einander zu entfernen strebt, kann ein sehr genaues Mittel darbieten, um diese Affinitäten miteinander zu vergleichen. Mischt man z. B. bei irgend einer Temperatur unter 0 eine Säure mit Eis, so wird sie dasselbe schmelzen, bis ihre anziehende Kraft auf die Moleküle des Eises hinreichend abgeschwächt sein wird, um gleich zu sein der Kraft, mit welcher diese Moleküle aneinander haften, und welche um so grösser ist, je niedriger ihre Wärme; also wird der Concentrationsgrad, bei welchem die Säure aufhören wird, Eis zu schmelzen, [318] um so grösser sein, als die Temperatur des Gemenges mehr unter 0 erniedrigt sein wird, und man wird die Verwandtschaft der Säure zum Wasser in Graden des Thermometers ausdrücken können, je nach den verschiedenen Graden der Concentration. Es folgt hieraus andererseits, dass, wenn man eine verdünnte Säure einem Kältegrade, niedriger als derjenige, bei welchem sie aufhört, Eis zu schmelzen, aussetzt, die Moleküle des Wassers mehr

Anziehungskraft untereinander haben werden, als zu der Säure, und dass sie sich dann von jener trennen und Eis bilden werden, bis jene den Concentrationsgrad erreicht haben wird, welcher dieser Temperatur entspricht. Indem man so die verschiedenen Säuren vergleicht, wird man aus einer Reihe von Versuchen bei verschiedenen Temperaturen ihre respectiven Affinitäten zum Wasser ableiten können, und wenn man in gleicher Weise alle anderen Lösungen betrachtet, wird man mit Genauigkeit die Anziehungskraft der Körper untereinander messen können. Aber diese Theorie kann nicht in so wenig Worten entwickelt werden, und wir werden sie daher zum Gegenstande einer besonderen Abhandlung machen.

Wenn die Mischung einer Säure mit einer gegebenen Menge Wasser Wärme entwickelt, so wird die Mischung dieser Säure mit gleichen Mengen Eises entweder Wärme oder Kälte entwickeln, je nach der Wärme, welche aus ihrer Mischung mit Wasser entsteht und welche mehr oder weniger beträchtlicher ist als diejenige, die zur Schmelzung des Eises erforderlich ist. Man kann also bei dieser Säure einen Concentrationsgrad voraussetzen, welchen wir mit  $K$  bezeichnen wollen, bei dem sie, wenn man eine ausserordentlich kleine Menge Eis hinzufügt, weder Wärme noch Kälte entwickelt. Dies vorausgesetzt, ist die grösste Kälte, welche die Mischung der Säure mit dem Eis erzeugen kann, diejenige, bei welcher die concentrirte Säure vom Grade  $K$  aufhört, Eis zu schmelzen. Dieses Maximum der Kälte kann man bestimmen, ohne es zu erzeugen, indem man bei geringen Kältegraden das Gesetz beobachtet, welches besteht zwischen den Graden des Thermometers und den entsprechenden Concentrationsgraden, bei welchen die Säure nicht im Stande ist, Eis zu schmelzen.

#### Artikel IV.

##### Von der Verbrennung und Athmung.

Bis auf die letzte Zeit hatte man nur vage und sehr unvollkommene Vorstellungen über die Erscheinungen der Wärme, welche entwickelt wird bei [319] der Verbrennung und Athmung. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Körper nicht brennen und die Thiere nicht athmen können ohne die Mitwirkung der atmosphärischen Luft, aber man wusste nicht, auf welche Weise letztere bei diesen beiden grossen Naturvorgängen mitwirkt, und welche Aenderungen sie dabei erfährt. Die am all-

gemeinsten verbreitete Meinung schrieb diesem Fluidum keinen andern Nutzen zu als den, das Blut während seines Durchganges durch die Lungen abzukühlen und durch seinen Druck die Feuermaterie auf der Oberfläche der verbrennbaren Körper zurückzuhalten. Die wichtigen Entdeckungen, welche man seit einigen Jahren über die Natur der luftförmigen Flüssigkeiten gemacht hat, haben unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand sehr erweitert. Es folgt aus ihnen, dass eine einzige Luftart, bekannt unter den Namen *dephlogistisirte Luft*, reine Luft oder Lebensluft im Stande ist, die Verbrennung, die Athmung und die Calcination der Metalle zu unterhalten, dass die atmosphärische Luft von dieser nur ungefähr ein Viertel enthält<sup>(11)</sup> und dass dieser Antheil der Luft dabei entweder absorbiert oder verändert oder in fixe Luft umgewandelt wird durch Hinzufügung eines Princip, welches wir Basis der fixen Luft nennen werden, um jede Discussion über seine Natur zu vermeiden. Also wirkt die Luft bei diesen Operationen nicht wie eine einfache mechanische Ursache, sondern als ein Princip neuer Verbindungen. Herr *Lavoisier* vermuthete, nachdem er diese Erscheinungen beobachtet hatte, dass die Wärme und das Licht, welche sich dabei entwickeln, mindestens zum grossen Theile zuzuschreiben seien den Veränderungen, welche die reine Luft erfährt. In dieser Hypothese erklärt sich Alles, was zur Verbrennung und Athmung gehört, auf eine so natürliche und einfache Weise, dass er nicht schwankte, sie vorzuschlagen, wenn auch nicht als eine bewiesene Wahrheit, so doch wenigstens als eine sehr wahrscheinliche und in jeder Hinsicht der Aufmerksamkeit der Physiker würdige Vermuthung. Das hat er in einer Abhandlung über die Verbrennung gethan, welche in dem Bande der Academie für das Jahr 1777 S. 592<sup>(12)</sup> gedruckt ist. Herr *Crawford* hat eine nahezu gleichartige Erklärung vorgetragen in einem Werke über diesen Gegenstand, das in London 1779 erschienen ist. Diese beiden Physiker stimmen darin überein, die reine Luft als die hauptsächlichste Quelle der Wärme, welche bei der Verbrennung und Athmung entwickelt wird, zu betrachten. Es besteht jedoch ein wesentlicher Unterschied zwischen ihren Meinungen insofern, als Herr *Lavoisier* glaubt, dass die bei diesen [320] beiden Erscheinungen entwickelte Wärme in der reinen Luft gebunden enthalten sei und dass dieses Fluidum der Expansivkraft der mit ihm verbundenen Wärme seinen gasförmigen Zustand verdanke, wohingegen nach Herrn *Crawford* die Wärmematerie in der reinen Luft frei enthalten sein

soll und nur darum sich von jener löst, weil die reine Luft, indem sie sich verbindet, einen grossen Theil ihrer specifischen Wärme einbüsst. Herr *Crawford* stützt diese Behauptung auf Versuche, nach welchen er findet, dass die specifische Wärme der reinen Luft 87 Mal grösser ist als die des gewöhnlichen Wassers. Wenn diese Versuche genau wären, so wäre es leicht nachzuweisen, dass die freie Wärme in der reinen Luft mehr als genügend sei, um alle Erscheinungen der Wärme hervorzubringen, und dass selbst bei denjenigen Verbrennungen, wo sich am meisten Wärme entwickelt, z. B. bei der des Phosphors, eine beträchtliche Menge der freien Wärme, welche in der reinen Luft vorhanden ist, gebunden werden muss. Aber diese Versuche sind so zart, dass man sie sehr häufig wiederholt haben muss, ehe man sie als genügend ansehen kann. Daher enthalten wir uns jeder Aeusserung über ihre Zuverlässigkeit, bis wir nach unserer Methode die specifischen Wärmen der verschiedenen Luftarten bestimmt haben werden. Wir werden uns hier darauf beschränken, die Wärmemengen zu vergleichen, welche sich bei der Verbrennung und Athmung mit den entsprechenden Aenderungen der reinen Luft entwickeln, ohne zu untersuchen, ob diese Wärme von der Luft kommt oder von den verbrennenden Körpern und den athmenden Thieren. In der Absicht, diese Veränderungen zu bestimmen, haben wir die folgenden Versuche gemacht:

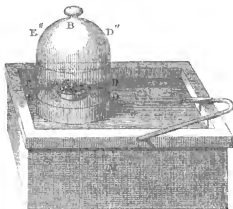


Fig. 12.

*M* (Fig. 12 auf S. 42) stellt eine grosse, mit Quecksilber gefüllte Wanne dar, über welche wir eine Glocke *B* gestellt haben, gefüllt mit dephlogistisirter Luft. Diese Luft war nicht vollkommen rein, auf 19 Theile enthielt sie 16 Theile reine Luft und ungefähr  $\frac{1}{34}$  ihres Volums fixe Luft. Wir brachten unter die Glocke ein kleines irdenes Gefäss *C*, gefüllt mit Kohle, welche wir vorher aller ihrer entzündlichen Luft durch eine starke Hitze beraubt hatten, und die ungefähr gleich war derjenigen, welche wir angewandt haben in dem Versuche über die Entwicklung von Wärme bei der Verbrennung der Kohle. Auf die Kohle legten wir ein Stückchen Zunder und auf dieses ein sehr kleines Stückchen Phosphor im Gewicht von höchstens  $\frac{1}{10}$  [321] Gran. Das irdene Gefäss wurde mit Allem, was es enthielt, sehr genau gewogen. Wir erhöhten dann die Oberfläche des Quecksilbers in der Glocke bis *E* durch Aussaugen der inneren Luft, damit die Ausdehnung der Luft infolge der Verbrennung der Kohle das Quecksilber nicht zu sehr unter das Niveau des äusseren Quecksilbers herabdrücke, was einen Anstoss der unter der Glocke eingeschlossenen Luft hätte veranlassen können. Hierauf entzündeten wir mit Hilfe eines rothglühenden Eisens, welches wir schnell durch das Quecksilber hindurchführten, den Phosphor, welcher seinerseits den Zunder und mit dessen Hilfe die Kohle entflammte. Die Verbrennung dauerte 20—25 Minuten, und, nachdem die Kohle erloschen war und die innere Luft sich auf die Temperatur der Atmosphäre abgekühlt hatte, bezeichneten wir durch einen zweiten Strich *E'*, bis wohin das Quecksilber sich gehoben hatte durch die Volumsverminderung der innern Luft. Wir führten dann kaustisches Alkali unter die Glocke ein. Alle fixe Luft wurde absorbiert und nach einer hierfür ausreichenden Zeit, als das Quecksilber aufgehört hatte, in der Glocke zu steigen, bezeichneten wir mit einem Striche bei *E''* die Oberfläche des kaustischen Kali. Wir trugen Sorge, in den drei Stellungen *E*, *E'*, *E''* die Höhen des Quecksilbers in der Glocke über seinem Niveau in der Wanne zu beobachten. Durch Einführung atmosphärischer Luft unter die Glocke mit Hilfe einer Glasröhre senkten wir sodann das Quecksilber bis auf das Niveau des äusseren. Dann entfernten wir das Gefäss *C*, trockneten es und bestimmten sehr genau sein Gewicht. Die Gewichtsabnahme gab uns an die Menge der verbrannten Kohle. Die äussere Temperatur hatte während der Versuchsduer sich sehr wenig geändert und die Barometerhöhe betrug ungefähr 28 Zoll.

Um die Luftvolumina zu bestimmen, welche den Räumen  $EBD$ ,  $E'BD'$ ,  $E''BD''$  entsprechen, füllten wir diese Räume mit gewöhnlichem Wasser, was uns in Kubikzollen die Volumina dieser Räume ergab. Da aber die Luft, welche in denselben enthalten war, unter verschiedenen Drucken gestanden hatte wegen der verschiedenen Höhen des Quecksilbers in der Glocke, so reducirten wir mit Hilfe dieser beobachteten Höhen das Luftvolum auf dasjenige, welche es eingenommen hätte, wenn es unter dem Druck einer [322] Quecksilbersäule von 28" gestanden hätte: endlich reducirten wir alle Ergebnisse unseres Versuches auf diejenigen, welche stattgefunden hätten, wenn die äussere Temperatur  $10^{\circ}$  betragen hätte, indem wir ausgingen von der Thatsache, dass bei einer Temperatur von  $10^{\circ}$  die Luft sich um  $\frac{1}{313}$  für jede Zunahme der Temperatur um  $1^{\circ}$  ausdehnt<sup>13)</sup>. Daher müssen die Luftarten, von denen wir in der Folge die Volumina angeben werden, stets vorausgesetzt werden als gemessen bei einer Temperatur von  $10^{\circ}$  und unter dem Druck einer Säule von 28" Quecksilber.

Im vorstehenden Versuche waren in der Glocke 202,35" dephlogistisirter Luft, ihr Volum wurde durch die Verbrennung der Kohle allein vermindert auf 170,59" und nach der Absorption der fixen Luft durch kaustisches Alkali blieb ein Luftvolum von nur 73,93" zurück. Das Gewicht der verzehrten Kohle, unabhängig von ihrer Asche, war  $17\frac{2}{10}$  Gran, das des Zunders und des Phosphors zusammen konnten etwa  $\frac{1}{2}$  Gran ausmachen; ausserdem haben wir durch mehrere Versuche gefunden, dass das Gewicht der von glühender Kohle zurückgelassenen Asche ungefähr 10 Gran auf die Unze beträgt. Man kann daher voraussetzen, dass in diesem Versuche nahezu 18 Gran Kohle, die Asche mitgerechnet, verbrannt seien.

Die dephlogistisirte Luft, welche wir anwendeten, enthielt ungefähr  $\frac{1}{37}$  ihres Volums an fixer Luft, welche nicht durch das Wasser, über dem sie mehrere Monate verweilt hatte, absorbiert war. Dieses feste Anhaften der fixen Luft an die reine veranlasste uns zu glauben, dass selbst nach Absorption der fixen Luft durch das kaustische Kali in unseren Versuchen die zurückbleibende Luft noch ein wenig fixe Luft enthalten habe, welche wir ohne merklichen Fehler auf  $\frac{1}{37}$  ihres Gesamtvolums berechnen können. In dieser Voraussetzung muss man, um das ganze Volum der reinen Luft, welche die Kohle verbraucht hat, zu finden, die Differenz der Volumina vor der Verbrennung und der Luft, welche nach der Absorption durch das kaustische Kali zurück-

bleibt, nehmen und von dieser Differenz  $\frac{1}{37}$  abziehen. Indem man in gleicher Weise auch von der durch das Alkali absorbirten Luft den gleichen Bruchtheil in Abzug bringt, erhält man das Volum der fixen Luft, die bei der Verbrennung entstanden ist. So wird man finden, dass 1 Unze Kohle beim Verbrennen verbraucht [323] 4037,5'' reiner Luft und bildet 3021,1'' fixer Luft, und wenn man als Volumseinheit die verbrauchte reine Luft annimmt, so würde ihr Volum nach der Verbrennung reducirt sein auf 0,74828<sup>14)</sup>.

Um in Gewichten die Volumina der reinen und der fixen Luft auszudrücken, muss man wissen, wie viel 1 Cubikzoll der einen und der andern Luftart wiegt. Nun hat man beobachtet, dass die reine Luft ein wenig schwerer ist als die atmosphärische, ungefähr im Verhältniss von 187 : 185. Das Gewicht der atmosphärischen Luft ist von Herrn *de Luc* sehr genau bestimmt worden. Verwendet man diese Bestimmung, so findet man, dass bei 10° und einem Druck von 28'' Quecksilber ein Cubikzoll dephlogisirter Luft 0,47317 Gran wiegt. Herr *Lavoisier* hat beobachtet, dass bei der gleichen Temperatur und dem gleichen Druck ein Cubikzoll fixer Luft ungefähr  $\frac{7}{10}$  Gran wiegt. Nach diesen Ergebnissen würde 1 Unze Kohle beim Verbrennen 3,3167 Unzen reiner Luft verbrauchen, und 3,6715 fixer Luft bilden. Also würden auf 10 Theile fixer Luft ungefähr 9 Theile reiner Luft kommen und 1 Theil eines Principis, welches von der Kohle geliefert wird und welches die Basis der fixen Luft ist. Aber eine so schwierige Bestimmung erfordert eine grössere Zahl von Versuchen.

Wir haben vorher gesehen, dass eine Unze Kohle beim Verbrennen 6  $\frac{1}{2}$  Unzen Eis schmilzt. Hieraus kann man leicht schliessen, dass bei der Verbrennung der Kohle die Veränderung einer Unze reiner Luft 29,547 Unzen Eis schmelzen kann und dass die Bildung 1 Unze fixer Luft 26,692 Unzen Eis schmilzt.

Wir theilen dies Ergebniss über die Wärmemengen, welche die Veränderung einer Unze reiner Luft durch die Verbrennung von Kohle erzeugt, nur mit aller Vorsicht mit. Wir konnten bisher nur einen Versuch über die Wärmeerzeugung bei dieser Verbrennung anstellen, und obgleich er unter günstigen Umständen angestellt wurde, so würden wir doch nicht ganz überzeugt sein von seiner Genauigkeit, ehe wir ihn mehrmals wiederholt haben. Wir haben schon gesagt und wir können nicht allzusehr auf diesem Punkte bestehen: Es ist weniger das Ergebniss unserer Versuche als die Methode, deren wir uns bedient haben, welche wir den Physikern vorlegen, indem wir sie ein-

laden, wenn diese Methode ihnen einigen Vortheil zu bieten scheint [324], die Versuche zu verificiren, welche wir selbst noch mit grösserer Sorgfalt zu wiederholen uns vorgenommen haben.

Indem wir Phosphor in demselben Apparat verbrannten, dessen Glocke mit reiner Luft gefüllt war, beobachteten wir, dass 45 Gran Phosphor bei ihrer Verbrennung 65,62 Gran reiner Luft absorhirt haben, und, da das Ergebniss dieser Verbrennung phosphorige Säure ist, so kann man daraus schliessen, dass bei der Bildung dieser Säure 1 und  $\frac{1}{2}$  Theil nngefähr, oder genauer  $1\frac{1}{3}$  Theile reiner Luft sich mit 1 Theile Phosphor verbindet, was übereinstimmt mit dem Resultate, das Herr *Lavoisier* znerst gefunden hat [*Mémoires de l'académie* 1777 S. 69], und welches seitdem Herr *Berthollet* bestätigt hat nach der Methode chemischer Verbindungen.

Es folgt daraus, dass eine Unze Phosphor beim Verbrennen  $\frac{65,62}{45}$  Unzen reiner Luft absorhirt; nun haben wir vorhin gesehen, dass diese Menge 6  $\frac{1}{2}$ , 4 Unzen, 48 Gran Eis schmelzen kann: also kann 1 Unze reiner Luft, wenn sie in dem Phosphor absorhirt wird, 68,634 Unzen Eis schmelzen. Aber dieselbe Menge reiner Luft, wenn sie zu fixer Luft wird, durch Verbrennung von Kohle, kann 29 $\frac{1}{2}$  Unzen Eis schmelzen, woraus das sehr bemerkenswerthe Ergebniss folgt, dass die durch die reine Luft entwickelte Wärmemenge, wenn sie von Phosphor absorhirt wird, ungefähr 2 $\frac{1}{3}$  Mal grösser ist, als wenn sie in fixe Luft verwandelt wird.

In den *Mémoires de l'académie* für das Jahr 1777 S. 597 wurde Herr *Lavoisier* zu einem ähnlichen Ergebnisse geführt durch seine Allgemeine Theorie der Luftarten und der Dämpfe. Nach dieser Theorie verdanken die reine Luft, die fixe Luft und im Allgemeinen alle Luftarten und alle Dämpfe ihren luftförmigen Zustand der grossen Menge von Wärme, welche mit ihnen verbunden ist. Die reine Luft scheint dieselbe in sehr grossem Ueberschnsse zu enthalten. Sie verliert sie fast ganz, wenn sie in den festen Zustand übergeht bei der Verkalkung der Metalle und bei der Verbrennung von Schwefel, Phosphor etc. Aber sie behält einen grossen Theil derselben zurück im Zustande der fixen Luft.

Die Absorption der reinen Luft durch salpetrige Luft macht eine Ausnahme in dieser allgemeinen Theorie der Verbindungen der reinen Luft. Die Wärmemenge [325], welche bei dieser be-



sondern Verbindung entwickelt wird, ist sehr klein und unverhältnissmässig kleiner als diejenige, welche sich bei der Absorption eines gleichen Volums reiner Luft durch Phosphor entwickelt. Man muss daher voranssetzen, dass bei der salpetrigen Säure und demnach auch im Salpeter eine grosse Quantität Wärme enthalten sei, welche ganz wieder erscheinen muss bei der Verpuffung dieser Substanz, und das ist es, was in der That der Versuch ergibt<sup>15)</sup>.

Herr *Berthollet* hat bei der Destillation des Salpeters fast die ganze Salpetersäure, welche er enthält, in reine Luft verwandeln können. Dieser gelehrte Chemiker hat ausserdem beobachtet, dass bei der Verpuffung von Salpeter mit Kohle ein grosser Theil seiner Säure sich in fixe Luft verwandelt. Nun enthält eine Unze Salpeter ungefähr  $3\frac{2}{3}$  Drachmen salpetriger Säure. Unter der Voranssetzung, dass diese Säure ganz reine Luft sei, und dass sie ganz in fixe Luft verwandelt werde, findet man nach den vorhergehenden Resultaten über die Verbrennung der Kohle, dass 1 Unze Salpeter, wenn sie mit Kohle verpufft wird,  $13\frac{1}{2}$  Unzen Eis schmelzen müsste. Der Versuch hat uns nur 12 Unzen ergeben, aber wenn man die Unsicherheit der Elemente beachtet, von denen wir ausgegangen sind, und die unvermeidlichen Fehler bei den Versuchen, so wird man bemerken, dass es nicht möglich ist, eine genauere Uebereinstimmung zwischen diesen Resultaten zu erhoffen. Man kann demnach das Phänomen der Verpuffung des Salpeters folgendermaassen auffassen: die in dieser Substanz eingeschlossene reine Luft hat sich darin verbunden, ohne eine sehr merkliche Wärme zu entwickeln, sie muss daher eine wenig beträchtliche Kälte entwickeln, wenn sie ihren luftförmigen Zustand wieder annimmt. In dem Maasse, als sie ihn annimmt, wird die Basis der fixen Luft, welche in der Kohle enthalten ist, sich ihrer bemächtigen und sie in fixe Luft verwandeln. Es muss daher unter diesen Umständen ungefähr die gleiche Wärmemenge sich entwickeln, wie sie sich entwickelt bei der directen Verbindung von Kohle mit reiner Luft. Die beim Uebergang reiner Luft in den luftförmigen Zustand erzeugte Kälte erzeugt bei der Verpuffung des Salpeters eine kleine Differenz zwischen diesen Wärmemengen, und diese Differenz ist gleich der Wärmemenge, welche die reine Luft entwickelt bei ihrer Verbindung in der Salpetersäure. Man könnte sie aus dem vorhergehenden Versuche berechnen, wenn die Grundlagen, von denen wir ausgegangen sind, genau wären, und man würde finden, dass bei der Verbindung 1 Unze reiner

Luft zur Bildung von Salpetersäure die Menge [326] von Wärme, welche sich entwickelt,  $3\frac{1}{4}$  Unzen Eis schmelzen kann. Aber diese Grundlagen sind zu unsicher, um jene Wärmemenge genau zu bestimmen. Man kann mit Wahrscheinlichkeit schliessen, dass der Salpeter der Wärme, welche in ihm verbunden ist, seine Fähigkeit verdankt mit solchen Substanzen, welche sich mit der reinen Luft verbinden können, zu detoniren, eine Fähigkeit, welche andere Substanzen, z. B. die Salze des Phosphors, nicht haben, die doch eine grosse Menge derselben Luft enthalten, die sich aber mit ihr nur verbinden, indem sie eine erhebliche Wärme entwickeln.

Um die Veränderungen, welche die Athmung der Thiere in der reinen Luft bewirkt, zu bestimmen, haben wir mit diesem Gase die Glocke *B* des beschriebenen Apparates gefüllt und haben in denselben verschiedene Meerschweinchen eingeführt, ungefähr von derselben Grösse wie dasjenige, welches uns gedient hatte in unserem Versuch über die thierische Wärme. In einem dieser Versuche enthielt die Luft, ehe man das Meerschweinchen hineinbrachte, 248,01" reiner Luft. Das Thier blieb  $1\frac{1}{4}$  Stunde darin. Um es unter die Glocke zu bringen, liessen wir es durch das Quecksilber hindurchgehen. Wir zogen es auf dieselbe Weise heraus, und, nachdem wir die innere Luft bis zu der Temperatur der Atmosphäre hatten abkühlen lassen, war ihr Volum ein wenig verringert bis auf 240,25". Als wir sodann die fixe Luft durch kaustisches Alkali absorbirt hatten, blieben 200,56" Luft zurück. In diesem Versuche waren also 46,62 reine Luft verwandelt worden und 37,96 fixe Luft erzeugt, wenn man Rücksicht nimmt auf die kleine Menge fixer Luft, welche die dephlogistisirte Luft der Glocke enthielt. Nimmt man das Volum der verwandelten reinen Luft als Einheit, so würde sein Volum auf 0,814 durch die Athmung vermindert sein. Bei der Verbrennung von Kohle hatte sich das Volum der Luft vermindert im Verhältniss von 1 : 0,74828. Dieser Unterschied kann zum Theil auf Messungsfehler zurückgeführt werden, aber er hängt auch noch von einer Ursache ab, welche wir Anfangs nicht vermuthet hatten und auf welche wir diejenigen aufmerksam machen müssen, welche die Versuche wiederholen wollten.

Um der Glocke in der Wanne einen festen Stand zu geben, haben wir das innere Quecksilber etwas über das Niveau des äusseren in die Höhe gehoben [327]. Als wir nun das Thier einführten und wieder aus der Glocke entfernten, beobachteten wir, dass

die äussere Luft ein wenig in das Innere eindrang am Körper des Thieres entlang, obgleich dasselbe theilweise in Quecksilber eingetaucht war. Diese Flüssigkeit legt sich nicht genau genug an die Oberfläche der Haare und der Haut an, um jede Verbindung zwischen der äusseren und inneren Luft der Glocke zu verhindern; desshalb muss die Luft durch die Athmung etwas weniger vermindert erscheinen, als sie es in der That ist.

Das Gewicht der fixen Luft, welche in dem vorhergehenden Versuche erzeugt wurde, beträgt 26,572 Gran, woraus folgt, dass in dem Zeitraum von 10 Stunden das Thier 212,576 Gran fixer Luft erzeugt haben würde.

Am Anfang des Versuches erzeugte das Thier, indem es eine viel reinere Luft als die Atmosphäre athmete, vielleicht in derselben Zeit eine grössere Menge fixe Luft. Aber gegen das Ende athmete es mühsam, weil die fixe Luft, die sich wegen ihrer Schwere in dem unteren Theile der Glocke ablagerte, in welcher sich das Thier befand, aus diesem die reine Luft vertrieb, die sich in den oberen Theilen der Glocke erhob, und wahrscheinlich auch noch, weil die fixe Luft an und für sich den Thieren schädlich ist. Man kann daher ohne merklichen Fehler voraussetzen, dass die Menge der gebildeten fixen Luft dieselbe ist, als wenn das Thier in der Luft der Atmosphäre geathmet hätte, deren Güte ungefähr das Mittel ist zwischen denen der Luft im unteren Theil der Glocke am Anfang und zu Ende des Versuchs.

Wir haben endlich direct bestimmt die Menge fixer Luft, welche ein Meerschweinchen producirt, wenn es die atmosphärische Luft selbst athmet. Zu dem Zwecke setzten wir eines unter ein Gefäss, durch welches hindurch wir einen Strom atmosphärischer Luft führten. Die Luft, in einem für diesen Zweck sehr bequemen Apparat comprimirt, trat in das Gefäss ein durch eine Glasröhre und trat aus durch eine zweite gekrümmte Röhre, deren concaver Theil in das Quecksilber tauchte und deren unteres Ende auslief in eine Flasche, die mit kaustischem Alkali gefüllt war. Aus dieser entwich sie durch eine dritte Röhre, die ihrerseits eintauchte in eine zweite, mit kaustischem Alkali gefüllte Flasche, und von da verbreitete sie sich in der Atmosphäre. Die fixe Luft, welche von dem Thiere im Innern der Glocke gebildet war, wurde zum grossen Theile zurückgehalten durch das kaustische Alkali der ersten Flasche, und [328] diejenige, welche dieser Verbindung entging, wurde durch das Alkali der zweiten Flasche absorbirt. Die Gewichtszunahme der Flaschen ergab uns das Gewicht der fixen Luft, welche sich

damit verbunden hatte. In einer Zeit von 3 Stunden nahm das Gewicht der ersten Flasche um 63 Gran zu, das der zweiten Flasche um 8 Gran, also war das Gesamtgewicht der beiden Flaschen vermehrt um 71 Gran. Setzt man voraus, dass diese Menge fixer Luft einzig und allein von der Athmung des Thieres herrührte, so würde dasselbe in 10 Stunden 236,667 fixer Luft gebildet haben, was sich nur um  $\frac{1}{5}$  ungefähr unterscheidet von dem Ergebniss des vorhergehenden Versuchs. Dieser Unterschied kann herrühren von der Differenz im Gewichte und der Stärke der beiden Thiere und von ihrem augenblicklichen Zustande während der Versuchsdauer.

Wenn der Wasserdampf der Athmung, fortgeführt durch den Luftstrom, sich in den Flaschen abgelagert hätte, so würde die



Fig. 13.

Gewichtszunahme des kaustischen Alkali nicht die Menge der durch das Thier erzeugten fixen Luft angeben. Um diesem Fehler zu entgehen, haben wir eine gekrümmte Röhre angewendet, deren concaver Theil in das Quecksilber eintauchte. Die respiratorischen Dämpfe condensirten sich an den Wänden dieses Röhren-

theiles und sammelten sich in seiner Concavität derart, dass bei ihrem Eintritt in die erste Flasche die Luft nicht merklich mit ihnen beladen war. Denn die Durchsichtigkeit des Theiles der Röhre, welcher in die Flasche hineinragte, wurde nicht geändert. Man kann daher voraussetzen, dass, wenn das Gewicht der Flaschen durch diese Dämpfe vermehrt worden ist, diese Vermehrung compensirt wurde durch die Verdunstung von Wasser aus dem in ihnen enthaltenen Alkali. Man konnte noch fürchten, dass ein Theil der fixen Luft, welche sich verbunden hatte, herrühre von der atmosphärischen Luft selbst. Um uns in dieser Beziehung sicher zu stellen, wiederholten wir denselben Versuch, indem wir kein Thier unter die Glocke brachten. Es zeigte sich aber keine Gewichtsvermehrung der Flaschen; das Gewicht der zweiten Flasche war vermindert um 4—5 Gran, ohne Zweifel infolge der Wasserverdunstung seines Alkalis.

Ein dritter Versuch an einem Meerschweinchen in dephlogistisirter Luft ergab uns 226 Gran als Menge der fixen Luft, die in 10 Stunden erzeugt wurde.

Nimmt man das Mittel zwischen diesen Versuchen und einigen anderen [329] ähnlichen, die an mehreren Meerschweinchen an-

gestellt waren, sowohl in dephlogistisirter Luft wie in atmosphärischer, so ergibt sich die Menge fixer Luft, die in 10 Stunden durch das Meerschweinchen, welches wir in unseren Apparaten angewandt haben, um seine thierische Wärme zu bestimmen, gebildet wird, gleich 224 Gran.

Da diese Versuche bei der Temperatur von 14 bis 15° angestellt wurden, ist es möglich, dass die Menge fixer Luft, welche bei der Athmung erzeugt wurde, ein wenig geringer ist als die bei 0°, wie sie in unseren Apparaten herrscht, gewesen wäre. Man müsste also, um grössere Genauigkeit zu erzielen, die Production der fixen Luft bei dieser letzteren Temperatur bestimmen. Es ist unsere Absicht, dies zu thun in den neuen Versuchen, welche wir über diesen Gegenstand anstellen werden.

Die vorhergehenden Versuche widersprechen dem, was die Herren *Scheele* und *Priestley* vorgebracht haben über die Veränderung der reinen Luft durch die Athmung der Thiere. Nach diesen beiden ausgezeichneten Physikern wird dabei sehr wenig fixe Luft erzeugt, und ein grosser Theil von verdorbener Luft, welche der letztgenannte als phlogistisirte Luft bezeichnet hat. Aber indem wir mit aller möglichen Sorgfalt in einer grossen Zahl von Versuchen die Wirkung der Athmung von Vögeln und Meerschweinchen auf reine Luft geprüft haben, haben wir stets beobachtet, dass die Verwandlung dieses Gases in fixe Luft die hauptsächlichste Veränderung ist, welche sie durch die Athmung der Thiere erfährt. Indem wir eine grosse Menge reiner Luft durch Meerschweinchen athmen liessen, und mit Hilfe von kaustischem Alkali die durch die Athmung erzeugte fixe Luft bestimmten, indem wir sodann den Rückstand der Luft durch Vögel athmen liessen und von Neuem durch kaustisches Alkali die neue fixe Luft, die sich gebildet hatte, absorbirten, sind wir dazu gelangt, die Luft, welche wir angewendet hatten, zum grossen Theil in fixe Luft zu verwandeln. Das, was von der Luft zurückblieb, hatte ungefähr dieselbe Güte, welche es haben müsste unter der Voraussetzung, dass die Verwandlung der reinen Luft in fixe die einzige Wirkung der Athmung auf die Luft sei. Es scheint uns daher sicher, dass, wenn die Athmung andere Veränderungen in der reinen Luft hervorbringt, dieselben wenig erheblich sind, und wir zweifeln nicht, dass die Physiker, welche mit grossen Apparaten mit Quecksilberabschluss dieselben Versuche anstellen werden, zum gleichen Ergebniss geführt werden.

[330] Wir haben vorher gesehen, dass bei der Verbrennung

von Kohle die Bildung einer Unze fixer Luft 26,692 Unzen Eis schmelzen kann. Ausgehend von diesem Resultat findet man, dass die Bildung von 224 Gran fixer Luft schmelzen muss 10,38 Unzen. Diese Menge geschmolzenen Eises stellt daher dar die Wärme, welche durch die Athmung eines Meerschweinchens binnen 10 Stunden producirt wird.

Bei dem Versuche über die thierische Wärme eines Meerschweinchens gingen diese Thiere aus unserem Apparate ungefähr mit derselben Wärme heraus, welche sie bei ihrem Eintritt gehabt hatten. Denn man weiss, dass die innere Wärme der Thiere immer nahezu dieselbe ist; ohne fortwährende Erneuerung seiner Wärme würde alle die, welche es Anfangs hatte, sich unmerklich zerstreut haben, und wir hätten es aus dem Innern des Apparates kalt herausziehen müssen, wie alle die unbelebten Körper, mit denen wir Versuche angestellt haben. Aber seine Lebensfunctionen ersetzen ihm unaufhörlich die Wärme, welche es seiner gesammten Umgebung mittheilt, und welche in unserem Versuche sich ausgebreitet hat auf die innere Oberfläche des Eises, von dem es 13 Unzen in 10 Stunden geschmolzen hat. Diese Menge geschmolzenen Eises stellt also nahezu dar die in derselben Zeit durch die Lebensthätigkeiten des Meerschweinchens erneuerte Wärme. Man muss sie vielleicht vermindern um 1 oder 2 Unzen oder selbst etwas mehr, wenn man bedenkt, dass die äusseren Theile des thierischen Körpers sich innerhalb des Apparates etwas abgekühlt haben, wenngleich das Innere des Körpers nahezu seine Temperatur bewahrt hat. Ausserdem mussten die Dämpfe, welche die innere Wärme erzeugt hat, bei ihrer Abkühlung eine kleine Eismenge schmelzen und sich mit dem Wasser, welches aus dem Apparate ausfloss, vereinigen.

Zieht man  $2\frac{1}{2}$  Unzen ungefähr von der Eismenge ab, so erhält man die geschmolzene Menge, welche von der Athmung des Thieres herrührt. Aber wenn man die unvermeidlichen Fehler bei diesen Versuchen beachtet, und die Unsicherheit der Elemente, welche wir unserer Berechnung zu Grunde gelegt haben, so wird man sehen, dass es nicht möglich ist, auf eine grössere Uebereinstimmung in diesen Resultaten zu hoffen. Man kann daher die Wärmemenge, welche sich bei der Verwandlung der reinen Luft in fixe Luft während der Athmung entwickelt, als die Hauptursache [331] der Erhaltung der thierischen Wärme betrachten, und wenn andere Ursachen mitwirken bei ihrer Erhaltung, so ist ihre Wirkung sehr unbedeutend.

Die Athmung ist daher eine Verbrennung, in Wahrheit eine

sehr langsame, aber im Uebrigen durchaus gleich derjenigen der Kohle. Sie geht vor sich im Inneren der Lunge, ohne nachweisbares Licht zu erzeugen, weil die Feuermaterie, welche frei wird, sofort durch die Feuchtigkeit dieser Organe absorbirt wird. Die bei dieser Verbrennung entwickelte Wärme theilt sich dem Blute mit, welches die Lungen durchfließt, und verbreitet sich von dort aus durch das ganze Körpersystem. Daher dient die Luft, welche wir athmen, zweien gleichmässig zu unserer Erhaltung nothwendigen Zwecken. Sie entzieht dem Blute die Basis der fixen Luft, deren Uebermaass schädlich sein würde, und die Wärme, welche aus dieser Verbindung in den Lungen entsteht, ersetzt den fortwährenden Verlust von Wärme, welchen wir von Seiten der Atmosphäre und der umgebenden Körper erfahren.

Die thierische Wärme ist nahezu dieselbe in den verschiedenen Theilen des Körpers. Dies scheint von drei Ursachen abzuhängen, nämlich erstlich von der Schnelligkeit der Blutcirculation, welche bis an die äussersten Theile des Körpers schnell die Wärme mittheilt, die sie in den Lungen aufnimmt; zweitens von der Verdampfung, welche die Wärme in diesen Organen veranlasst und welche ihre Temperatur erniedrigt, endlich drittens von der beobachteten Vermehrung der specif. Wärme des Blutes, welche eintritt, sobald es sich durch die Berührung mit reiner Luft von der Basis der fixen Luft befreit, die es enthält. Ein Theil der specifischen Wärme, welche bei der Bildung der fixen Luft entwickelt wird, wird demgemäss durch das Blut absorbirt, während seine Temperatur stets dieselbe bleibt. Aber wenn dann bei der Circulation das Blut die Basis der fixen Luft wieder aufnimmt, wird seine specifische Wärme vermindert und es entwickelt Wärme, und da diese Verbindung in allen Theilen des Körpers vor sich geht, so wirkt die Wärme, welche es erzeugt, dazu mit, die Temperatur in den von der Lunge entfernten Theilen ungefähr auf demselben Grad zu unterhalten, wie diejenige der Lungen selbst<sup>16)</sup>. Uebrigens, was auch die Art sei, in der sich die thierische Wärme erzeugt, die, welche die Bildung von fixer Luft entwickelt, ist ihre vornehmlichste Ursache. Wir können demnach den folgenden Satz aufstellen: Wenn ein Thier in einem gleichmässigen und [332] ruhigen Zustande sich befindet; wenn es leben kann während einer beträchtlichen Zeit, ohne zu leiden, in dem es umgebenden Mittel; allgemein: wenn die Umstände, unter denen es sich befindet, nicht merklich sein Blut und seine Säfte ändern, derart,

dass nach mehreren Stunden der Organismus keine merkliche Veränderung aufweist, dann ist die thierische Wärme mindestens zum grossen Theile zuzuschreiben derjenigen Wärme, welche die Verbindung der vom Thiere eingeathmeten reinen Luft mit der Basis der fixen Luft erzeugt.

Die Methode, welche uns zu diesem Resultate geführt hat, ist von jeder Hypothese unabhängig, und das ist ihr hauptsächlichster Vorzug. Mag die Wärme von der reinen Luft kommen, mag sie kommen von den Körpern, welche sich mit ihr verbinden, man kann nicht zweifeln, dass bei der Verbindung der reinen Luft mit der Basis der fixen Luft sich eine beträchtliche Menge von Wärme entwickelt. Diese Verbindung stellt, in Bezug auf die Wärme, Erscheinungen dar durchaus ähnlich denjenigen, welche uns viele andere chemische Verbindungen darbieten, insbesondere die des Wassers mit ungelöschtem Kalk, und, was die Uebereinstimmung noch vollkommener macht, ist, dass bei der letzteren Verbindung Licht entwickelt wird<sup>17)</sup>. Vergleicht man die durch die Verbrennung der Kohle entwickelte Wärme mit der Menge fixer Luft, welche sich bei dieser Verbrennung bildet, so erhält man die Wärmemenge bei der Bildung einer gegebenen Menge fixer Luft. Vergleicht man dann die Menge fixer Luft, welche ein Thier in einer gegebenen Zeit entwickelt, so erhält man die Wärme, welche aus der Einwirkung seiner Athmung auf die Luft sich ergibt. Man hat also nur noch nöthig, diese Wärmemenge zu vergleichen mit derjenigen, welche seine thierische Wärme unterhält, und welche gemessen wird durch die Menge Eis, die es im Innern unseres Apparates schmilzt, und wenn, wie wir es durch unsere vorhergegangenen Versuche gefunden haben, diese beiden Wärmemengen ungefähr gleich sind, so kann man daraus direct und ohne Hypothese schliessen, dass es die Verwandlung der reinen Luft in fixe Luft bei der Athmung ist, welcher mindestens zum grossen Theil die Erhaltung der thierischen Wärme zuzuschreiben ist. Wir haben uns vorgenommen, diese Versuche zu wiederholen und zu variiren, in dem wir die Wärmemengen, welche verschiedene Thierspecies entwickeln, bestimmen, und prüfen, ob bei allen diesen Wärmemengen dieselbe stets proportional ist den Mengen der fixen Luft [333], welche bei der Athmung erzeugt wird. Die Vögel scheinen vor den Vierfüssern für diese Art von Versuchen den Vorzug zu verdienen, da sie in gleicher Zeit und bei gleichem Volum eine grössere Menge fixer Luft erzeugen; so haben wir z. B. be-



obachtet, dass 2 Haussperlinge ungefähr ebenso viel reiner Luft verbrauchen als ein Meerschweinchen.

Um diese Theorie der thierischen Wärme zu vervollständigen, bliebe übrig, auseinander zu setzen, warum die Thiere, obgleich in Mittel von sehr verschiedener Temperatur und Dichtigkeit gebracht, stets nahezu dieselbe Wärme beibehalten, ohne trotzdem in fixe Luft zu verwandeln Mengen von Luft, die diesen Unterschieden proportional sind; aber die Erklärung dieser Erscheinungen hängt zusammen mit der mehr oder minder grossen Verdampfung von Fenchtigkeit, mit den Veränderungen derselben und den Gesetzen, nach denen die Wärme sich von den Lungen zu den äusseren Theilen des Körpers fortpflanzt. Wir wollen daher, ehe wir uns mit diesem Gegenstande weiter beschäftigen, abwarten, bis die Analyse, aufgeklärt durch eine grosse Zahl von Versuchen, uns die Gesetze der Bewegung der Wärme in den homogenen Körpern und bei ihrem Uebergang von einem Körper zu einem andern von verschiedener Natur kennen gelehrt haben wird.

---

# Abhandlung enthaltend die Versuche über Wärme,

angestellt während des Winters 1783/84

von

P. S. De Laplace und A. Lavoisier<sup>18)</sup>.

---

[724] Indem wir während des Winters 1783/84 die Versuche, welche wir im Jahre vorher begonnen hatten, fortsetzten, haben wir es uns hauptsächlich angelegen sein lassen, mit grösserer Genauigkeit die Mengen von Eis zu bestimmen, welche bei den verschiedenen Arten von Verbrennung geschmolzen werden, insbesondere bei der Verbrennung des Wasserstoffgases, die Ergebnisse, welche wir im vorhergehenden Jahre erhalten hatten, sorgfältig zu berichtigen und die specifische Wärme einer grösseren Zahl von Stoffen, besonders der Metalle und ihrer Oxyde zu bestimmen. Den Beschluss der Arbeiten dieses Winters bildeten Versuche über die specifische Wärme des Sauerstoffgases und der atmosphärischen Luft.

Seitdem haben die uns zugefallenen Beschäftigungen uns in die Unmöglichkeit versetzt, jene Versuche wieder aufzunehmen und von Jahr zu Jahr sahen wir uns gezwungen, sie bis jetzt zu verschieben.

Wir waren lange Zeit ungewiss, als wir diese Abhandlung begonnen, ob jetzt, wo wir 1793 schreiben, d. h. nach Ablauf von 10 Jahren, wir die seitdem in der chemischen Nomenclatur eingetretenen Veränderungen aufnehmen [725] sollten. Wir fanden uns zwischen zwei Schwierigkeiten; auf der einen Seite würden, wenn wir die neue Nomenclatur annehmen, die verschiedenen Theile unserer Arbeit nicht mehr untereinander übereinstimmen; auf der andern Seite, wenn wir sie nicht anneh-

men, setzten wir uns der Gefahr aus, eine veraltete Sprache zu sprechen, und nicht von denjenigen verstanden zu werden, welche diese Gegenstände nur seit einer kleinen Reihe von Jahren studiren. Wir haben uns indessen mit einigen kleinen Abweichungen zu Letzterem entschlossen und uns vielmehr an die Epoche gehalten, in welcher diese Versuche gemacht wurden, als an diejenige, in welcher sie veröffentlicht werden.

Als das Thermometer einen Grad über Null stand in dem Raume, in welchem sich das Calorimeter befand, verbrannten wir im Innern desselben 7 Gros, 24 Gran sehr reiner Faulbaumkohle, die gut geglüht war. Die Verbrennung dauerte 2 Stunden und die geschmolzene Eismenge betrug 5  $\mathscr{L}$ , 8 Unz., 5 Gros, was, auf 1  $\mathscr{L}$  Kohle berechnet, 96  $\mathscr{L}$ , 7 Unzen, 2 Gros macht. In den Versuchen, welche im Winter 1782/83 angestellt wurden, fanden wir als Mittel unter mehreren Versuchen 96  $\mathscr{L}$ , 4 Gros.

Der Unterschied ist, wie man sieht, wenig beträchtlich, und wir glauben endgiltig die Menge von Eis, welche 1  $\mathscr{L}$  Kohle beim Verbrennen schmelzen kann, auf 96  $\mathscr{L}$ , 8 Unzen ansetzen zu können.

Als das Thermometer  $1\frac{1}{2}^{\circ}$  über dem Nullpunkt war, verbrannten wir im inneren Hohlraum des Calorimeters 1 Gros und 15,9 Gran gebleichten Wachses oder Kerze. Die geschmolzene Eismenge war 1  $\mathscr{L}$  6 Unzen, was für 1  $\mathscr{L}$  Kerzenwachs 143  $\mathscr{L}$  13 Unzen 4 Gros ergibt.

In einem zweiten Versuche gelangten wir bei einem Thermometerstand von  $1^{\circ}$  über Null mit Hülfe von 3 im Calorimeter eingeschlossenen Kerzen dahin, 3 Gros, 56  $\frac{1}{2}$  Gran Wachs zu verbrennen. Die Menge des geschmolzenen Eises war 3  $\mathscr{L}$ , 15 Unzen, was für 1  $\mathscr{L}$  Wachs 133  $\mathscr{L}$ , 2 Unzen, 5  $\frac{1}{2}$  Gros ergibt.

Es ist sehr schwer, zwischen diesen beiden Ergebnissen, welche um  $\frac{1}{14}$  verschieden sind, zu wählen. Der zweite Versuch hat den Vortheil, mit einer [726] dreifach so grossen Menge angestellt zu sein, und verdient daher unter diesem Gesichtspunkte den Vorzug, aber andererseits kann es bei einer schnellen Verbrennung vorkommen, dass ein Theil der Luft, welche in der innern Höhlung des Calorimeters circulirt, austritt, ohne vollkommen seiner Wärme beraubt zu sein und dass daraus ein Verlust in der Menge des geschmolzenen Eises entsteht. Nimmt man Rücksicht auf diese verschiedenen Umstände, so glauben wir, die Menge von Eis, welche 1  $\mathscr{L}$  Wachs beim Verbrennen schmelzen kann, annähernd auf 150  $\mathscr{L}$  festsetzen zu können.

Als das Thermometer  $1^{\circ}$  über Null war, liessen wir während mehrerer Stunden im Innern des Calorimeters eine Lampe brennen, welche 1 Gros, 15 Gran Öl verbrauchte. Die Menge des geschmolzenen Eises war 1  $\ell$ , 8 Unzen, 1 Gros, was für 1  $\ell$  Öl 148  $\ell$ , 14 Unzen und 1 Gros ergibt.

Als das äussere Thermometer  $1^{\circ}$  über dem Gefrierpunkte war, liessen wir im inneren Hohlraum des Calorimeters eine kleine Lampe mit Hammeltalg brennen, welche davon 6 Gros 52 Gran verzehrte. Die Menge des geschmolzenen Eises betrug 5  $\ell$ , 4 Gros, was für 1  $\ell$  Talg 95  $\ell$ , 13 Unzen ergibt.

Wir haben Ursache, zu glauben, dass diese Menge zu gering ist. Es ist in der That schwer zu verhindern, dass eine Talglampe beim Brennen nicht rauche, d. h., dass ein Theil der Kohle, welche jene Substanz enthält, nicht unverändert, ohne gebrannt zu haben, entweicht. Man bekommt daher auch eine geringere Zersetzung der Lebensluft, und eine geringere Entwicklung von Wärme und der Versuch bleibt unvollkommen. Aber das ist ein Fehler, welcher dem Talge anhängt und welchem uns schwer abzuhelfen schien.

Wir haben auch versucht, innerhalb des Calorimeters die langsame Verbrennung des Wasserstoffgases und die Wiederausammensetzung des Wassers auszuführen. Um diese Aufgabe zu erfüllen, verwendeten wir die Gasometer, welche in den *Mémoires de l'académ. des sciences*, Jahrgang 1782 S. 466 \*) beschrieben sind. Das eine lieferte das Wasserstoffgas, das andere die Lebensluft. Diese Flüssigkeiten wurden jede durch eine ihr eigene Röhre zu einem Ballon geführt, welcher innerhalb des Calorimeters aufgestellt war. Die Röhre, welche die Lebensluft zuführte, endete in einer Öffnung von mehreren Linien Durchmesser; diejenige hingegen [727], welche das Wasserstoffgas zuführte, endigte in einer sehr feinen Öffnung.

Als der ganze Apparat vorbereitet war, begannen wir damit, mit der Luftpumpe und mit Hilfe einer Röhre und eines Hahnes, welche zu diesem Zwecke eingerichtet waren, in dem Ballon eine Luftleere herzustellen; dann füllten wir eben diesen Ballon mit Lebensluft, indem wir denjenigen der beiden Hähne, welcher mit dem Gasometer, das letztere enthielt, zusammenhing, öffneten. Dann endlich im Augenblicke, wo der Versuch beginnen sollte, gaben wir dem Gasometer, welches das Wasserstoffgas enthielt, einen kleinen Druck; so bewirkten wir das Ausströmen dieses

\*) Oeuvres. II. 432.

Gases durch seine Öffnung und entzündeten es mit Hilfe eines elektrischen Funken. Die Verbrennung dauerte  $11\frac{1}{2}$  Stunden. Die Menge des gebildeten Wassers betrug 4 Gros, 2 Gran und die des geschmolzenen Eises 6  $\ell$ , 1 Unze, 2 Gros, 18 Gran, was für 1  $\ell$  Wasserstoffgas 295  $\ell$ , 2 Unzen, 3 Gros ergibt.

Die Röhre, welche bestimmt war, die Elektrizität zum Entzünden des Wasserstoffes beim Anfange des Versuches zuzuleiten, war nicht ganz mit Eis umhüllt; sie ragte aus dem Apparat heraus, und wir bemerkten, dass sie sich während des Versuches erhitzte. Es wurde daher durch diese Röhre eine kleine Menge Wärme verloren, welche nicht zum Schmelzen von Eis verwandt wurde; es folgt daraus, dass die Quantität, welche wir oben angaben, zu gering sein muss. Wir haben uns immer vorgenommen, diesen Versuch zu wiederholen mit Beseitigung dieser Fehlerquelle. Der Apparat ist sogar hergerichtet, aber die Zeit hat uns gefehlt. Man würde kaum glauben, wie lang und mühsam die Vorbereitung zu solcher Art von Versuchen ist. Man muss sich zuerst geschlossene Gefässe verschaffen, welche die Luftarten ohne Verlust enthalten und welche sogar die Luftleere ohne Eintritt von atmosphärischer Luft auszuhalten im Stande sind. Dann muss man dahin gelangen, alle Öffnungen, alle Verbindungen der Röhre so zu verlöthen, dass nichts verloren geht; sicher zu stellen, dass es keinen Luftverlust durch eine Löthstelle giebt; sodann muss man die Gase vorbereiten, sie wägen etc. 14 Tage bis 3 Wochen genügen kaum für alle diese Vorbereitungen, selbst wenn man sich fast unaufhörlich damit beschäftigt. Erst wenn sie vollkommen vollendet sind, kann man mit der Verbrennung beginnen. Diese [728] erfordert wieder 2 bis 3 Tage einer sehr anstrengenden Arbeit, gar nicht zu sprechen von all den Wägungen, all den Reductionen und all den Berechnungen. Es ist bekannt, dass die Umstände nicht günstig waren, um Arbeiten von so langer Ausdehnung zu unternehmen. Wie dem auch sei, wir glauben nicht, dass die Unsicherheit in den schliesslichen Ergebnissen, welche wir 1784 erhalten haben, grösser sei, als 30 oder 35  $\ell$  geschmolzenen Eises, derart, dass die Unsicherheitsgrenze uns zu liegen scheint zwischen 295 und 330  $\ell$ .

Im Allgemeinen war die Wärme bei dieser Verbrennung nicht so beträchtlich als wir erwartet hatten; es ist daher wahrscheinlich, dass Wasserstoffgas nicht so viel Wärme enthält, als man bisher geglaubt hat.

Wie unvollkommen auch das Mittel sei, welches Dr. *Craw-*

*ford* angewendet hat, um die Wärmemenge zu ermitteln, welche sich bei der Verpuffung eines Gemenges von Wasserstoffgas und Lebensluft entwickelt, so ist doch sehr bemerkenswerth, dass sein Ergebniss sich nicht sehr beträchtlich von dem entfernt, welches wir erhalten haben. Er hat gearbeitet mit 11,492 Cubikzoll Wasserstoffgas, welche wiegen 0,4067 Gran, und 5,746 Cubikzoll Sauerstoffgas im Gewicht von 2,912 Gran, welche er, zusammengemischt in einem Apparate, der 20,238 Unzen Wasser enthielt, verpuffen liess. Die Verpuffungswärme erwärmte jene Wassermenge um  $1,0667^{\circ}$ , woraus man schliessen kann, dass 1  $\text{H}$  Wasserstoffgas die Temperatur von 1  $\text{H}$  Wasser erhöht haben würde um  $31,480^{\circ}$ , welche Zahl, dividirt durch 60, ergiebt  $524\frac{2}{3}$  als die Zahl der Pfunde Eis, welche ein Pfund Wasserstoffgas beim Verbrennen schmelzen kann. Es ist erstaunlich, dass beim Experimentiren mit so kleinen Mengen und mit einer Methode, die solchen Fehlern ausgesetzt ist, Dr. *Crawford* sich nicht weiter von dem Ergebnisse, welches wir erhalten haben, entfernt hat<sup>19)</sup>.

Wir haben auch den Winter 1783/84 uns zu Nutze gemacht, um einige neue Versuche über die spezifische Wärme der Metalle und ihrer Oxyde anzustellen. Wir wollen die Ergebnisse derselben mittheilen, indem wir sie mit denen, welche wir während des Winters 1782/83 erhalten haben, zusammenstellen. Fast alle sind mit 10 oder 12  $\text{H}$  der Substanz angestellt worden. Wir haben noch viele andere angestellt, welche wir nicht mittheilen zu sollen glauben, [729] theils weil sie nur ein einziges Mal angestellt wurden, theils weil sie uns noch Unsicherheiten zurücklassen, die wir in der weiteren Verfolgung unserer Arbeit zu heben gedenken.

### Übersicht der Versuche,

angestellt während der Winter 1782 bis 84 über die Eismengen, welche von 1  $\text{H}$  der nachbenannten Substanzen geschmolzen wurden, indem sie sich abkühlten von  $60^{\circ}$  des 80theiligen Quecksilberthermometers bis zum Gefrierpunkt.

Gewöhnliches Wasser . . . . .	1,000 000
Blech oder geschlagenes Eisen . . . . .	0,109 985
Bleifreies Glas . . . . .	0,192 900
Quecksilber . . . . .	0,029 000
Roths Quecksilberoxyd . . . . .	0,050 112
Blei . . . . .	0,028 189

Roths Bleioxyd . . . . .	0,062 270
Zinn . . . . .	0,047 535
Schwefelantimon . . . . .	0,053 180
Weisses Antimon (schweisstreibendes Antimon). .	0,147 090
Schwefel . . . . .	0,208 500
Olivöl . . . . .	0,309 607
Rectificirter Alcohol . . . . .	0,678,786
Gebrannter Kalk . . . . .	0,216 890
Eine Mischung von Wasser und gebranntem Kalk im Verhältniss von 9 : 16 . . . . .	0,439 116
Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,87058. . . . .	0,334 597
Mischung eben dieser Säure mit Wasser im Verhält- niss von 4 : 5 . . . . .	0,603 162
Nicht rauchende Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,29895 . . . . .	0,661 391
Verbindung dieser Säure mit gebranntem Kalk im Verhältniss von $9\frac{1}{2}$ : 1 . . . . .	0,618 950
Auflösung eines Theiles Salpeter in 8 Theilen Wasser . . . . .	0,818 700

Mengen von geschmolzenem Eis durch Wärme, welche hervor-  
gebracht wird durch 1  $\text{ll}$  der nachfolgenden Mischungen:

	$\text{ll}$ Unze Gros Gran			
Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,85068 mit Wasser im Verhältniss von 4 : 3 . . .	0	14	2	62
Dieselbe Säure gemischt im Verhältn. von 4 : 5. . . . .	0	12	6	48
[730] Wasser mit gebranntem Kalk (Han- delswaare) im Verhältniss von 9 : 16 .	1	8	3	60
Nichtrauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,29895 mit Wasser im Verhältn. $9\frac{1}{2}$ : 15. . . . .	1	0	2	0

Die geschmolzenen Eismengen, welche in dieser zweiten Tabelle aufgeführt sind, sind das alleinige Produkt der Verbindungen jener Substanzen. Dieselben wurden miteinander gemischt, jede bei einer Temperatur von sehr genau  $0^{\circ}$ . Die Gefässe, in welchen die Verbindung stattfand, hatten gleichfalls  $0^{\circ}$ . Die Mengen des geschmolzenen Eises sind das Produkt der Wärme, welche durch die Wirkung der Vereinigung entstanden ist, und bis zur Reduction der Temperatur auf  $0^{\circ}$  des Thermo-

meters. Man muss wohl unterscheiden die Ergebnisse dieser zweiten Tabelle von denjenigen der ersten, welche gewonnen wurden durch Abkühlung der künstlich auf 60° erhitzten Körper, die dann bis auf 0° innerhalb des Calorimeters sich abkühlten.

Mengen des geschmolzenen Eises durch Verbrennung von 1 ℥ der nachbenannten Stoffe.

	℥	Unze	Gros
Verbrennung von 1 ℥ Phosphor . . . . .	100	0	0
Verbrennung von 1 ℥ gewöhnl. Holzkohle nach den Versuchen aus dem Jahre 1783	96	4	0
Verbrennung von 1 ℥ Faulbaumkohle nach den Versuchen von 1784 . . . . .	96	7	2
Verbrennung von 1 ℥ Olivenöl . . . . .	148	14	1
Verbrennung von 1 ℥ an der Luft gebleichen ten Wachses oder Kerze . . . . .	140	0	0
Verbrennung von 1 ℥ Talg . . . . .	95	13	0
- - - 1 - Schwefeläther . . . . .	74	5	0
Verpuffung von 1 ℥ Salpeter mit 5 ℥ Kohle	12	0	0
- - 1 - - mit 1 ℥ Schwefel	32	0	0

Mengen des geschmolzenen Eises durch Athmung von 2 Meer-  
schweinchen in 24 Stunden.

	℥	Unze	Gros	Gran
Im I. Versuch	1	15	4	32
- II. -	2	13	0	0

Man begreift, dass das Ergebniss der Thierversuche schwanken [731] muss je nach ihrer Stärke, Grösse und dem Zustande ihrer Gesundheit. Wir verweisen ausserdem auf die Bemerkungen, welche wir über diese Art Versuche gemacht haben, Seite 48 u. ff.

Mengen von Eis, welche 1 ℥ Sauerstoff und 1 ℥ atmosphärischer Luft schmelzen bei einer Abkühlung von 60° bis auf den Gefrierpunkt.

Die Versuche, welche wir jetzt mittheilen wollen, wurden angestellt mit 16,8257 Cubikfuss Lebensluft, deren Gewicht bei 5° des Thermometers 1,63583 ℥ betrug, und mit 37,6838 Cubikfuss atmosphärischer Luft, welche bei 1½° 3,39802 ℥ wog.



Diese Art von Versuchen ist nicht ausserordentlich schwierig, wenn man mit geeigneten Apparaten versehen ist. Wir wollen versuchen eine Vorstellung von denjenigen, welche wir angewendet haben, zu geben, soviel als möglich ist ohne Zuhilfenahme von Abbildungen.

Unser Apparat bestand 1. aus einer Kupferröhre, welche in das Calorimeter hineinführte, dort mehrere Umwindungen machte, ungefähr nach Art einer Kühlschlange, und schliesslich am entgegengesetzten Ende wieder hinansging. 2 Thermometer waren an dieser Röhre angebracht, eines an jedem ihrer Enden, so dass man den [Temperatur-] Grad der eintretenden und aus dem Calorimeter austretenden Luft kennen lernen konnte. 2. Aus zwei anderen Schlangenröhren, welche in Gefässe eintauchten, die mit Wasser gefüllt waren, welches man nach Belieben erhitzen konnte. Die Röhren jeder dieser Kühlschlangen passten auf eines der Enden derjenigen, welche im Calorimeter lag, und standen auf der andern Seite mit einem Gasometer in Verbindung. 3. Aus zwei Gasometern, deren eines mit der Luft gefüllt war, deren specifische Wärme wir kennen lernen wollten.

Alle Öffnungen waren mit Kupfercontacten verschlossen, welche mit gefettetem Leder versehen und mit Schrauben aneinander gepresst waren.

Wenn wir arbeiten wollten, erhitzen wir das Wasser, in welchem die zwei Schlangenröhren eingetaucht waren; wir stellten einen geringen Überdruck im Gasometer her, welcher die Luft oder das Gas enthielt, und zwangen so dasselbe, erst durch die Röhre, welche in das warme Wasser tauchte, und dann [732] durch die gekrümmte Röhre zu gehen, welche im Calorimeter eingeschlossen war, in welchem es alle Wärme, die es aufgenommen hatte, abgab. Diese Luft entwich aus demselben in der Regel mit 0°. Sie ging darauf in das zweite Gasometer über, welches sich allmählich anfüllte.

Wenn das erste Gasometer leer war, hob man den Druck auf, welcher die Luft in Bewegung gesetzt hatte, und brachte einen gleichen am zweiten Gasometer an. Man bewirkte auf diese Art, dass dieselbe Luft ein zweites Mal durch die in das warme Wasser versenkte Schlangenröhre und durch das Calorimeter, wo sie von neuem ihre aufgenommene Wärme abgab, hindurchging und so wiederholt mehrere Male hintereinander.

Zwei Personen beobachteten von Minute zu Minute den Stand der Thermometer, die eine am Eingangs-, die andere am Ausgangsthermometer. So gelangte man dazu, die Luftmengen,

welche das Calorimeter durchstrichen hatten, und die Wärme-  
grade, welche sie verloren hatten, zu kennen.

Wir haben auf diese Weise 16,5257 Cubikfuss Lebensluft hindurchstreichen lassen, welche in dem Calorimeter 35° verloren, und welche 10 Unzen Eis geschmolzen haben, woraus wir schlossen, dass die specifische Wärme der Lebensluft nur 0,65° sei.

Wir haben in gleicher Weise durch die in das Calorimeter gelegte Röhre 37,6835 Cubikfuss atmosphärische Luft geleitet, welche dort 57 Wärmegrade abgaben. Die geschmolzene Eis-  
menge war 1,0625  $\mathcal{L}$ , woraus wir für die specifische Wärme der atmosphärischen Luft den Werth 0,33031 ableiteten; also verliert 1  $\mathcal{L}$  Lebensluft, wenn es sich von 60° bis auf den Gefrierpunkt abkühlt, nur  $\frac{2}{3}$  derjenigen Wärmemenge, welche nothwendig wäre, Wasser um eine gleiche Anzahl Wärmegrade zu erwärmen. Atmosphärische Luft verliert nur  $\frac{1}{3}$  <sup>20)</sup>. Dies ist weit entfernt von den Ergebnissen, welche Dr. Crawford erhalten hat. Es scheint, dass man aus diesem Versuche schliessen kann, dass unabhängig von der Wärmemenge, welche zwischen den Molekülen der Körper enthalten ist, und welche man aus denselben anspressen kann, wenn es erlaubt ist, sich dieses Ausdrucks zu bedienen, sei es durch Abkühlung, sei es durch eine andere Kraft, welche ihre Theilchen einander nähert, noch [733] eine andere gebundene Wärmemenge vorhanden ist, welche einen der wesentlichsten Theile der Moleküle der Körper bildet, und welche von ihnen nicht getrennt werden kann ausser auf dem Wege der Verwandtschaft und Zersetzung, und welche nicht beiträgt zu den Erscheinungen, welche die Erhitzung und Abkühlung der Körper begleiten.

Wir wollen, ehe wir die Folgerungen und vieles andere, zu welchem uns diese Ergebnisse zu führen scheinen, weiter verfolgen, abwarten, bis wir diese Versuche mit neuen Vorsichtsmaassregeln wiederholt haben werden. Ohne ihre absolute Genauigkeit zu verbürgen, können wir indessen schon versichern, dass sie sich nicht sehr weit von der Wahrheit entfernen.

Wir werden diese Abhandlungen mit einigen Bemerkungen beschliessen, nicht über die Theorie der Wärme, sondern über die Folgerungen, welche uns unmittelbar aus den Versuchen, die wir aneinandergesetzt haben, hervorgehen scheinen, und hauptsächlich aus denen, hinsichtlich welcher kein Zweifel vorhanden zu sein scheint.

Da die Substanz, welche sich als Ergebniss der Verbrennung des Phosphors bildet, eine feste Säure ist, so ist wahrschein-

lich, dass innerhalb dieser Säure nur wenig Wärme enthalten ist, und dass infolge dessen die Verbrennung des Phosphors uns ein Mittel liefert, ungefähr die Menge der Wärme, welche in der Lebensluft enthalten ist, kennen zu lernen. Aber wenn man voraussetzen wollte, dass die Lebensluft, indem sie sich mit dem Phosphor verbindet, um Phosphorsäure zu bilden, noch viel Wärme zurückhält, so würde zum wenigsten daraus folgen, dass die Phosphorsäure eine der verbrannten Substanzen ist, welche sehr wenig Wärme enthält. Man könnte deswegen mit ihr vergleichen alle übrigen und so die Grenzwerte auffinden, welche neue Versuche allmählich mehr und mehr einander nähern würden.

Man weiss, dass 1  $\mathcal{L}$  Phosphor beim Verbrennen ungefähr 1  $\mathcal{L}$  8 Unzen Lebensluft absorbirt. Da nun diese Verbrennung von 1  $\mathcal{L}$  Phosphor 100  $\mathcal{L}$  Eis schmilzt, so folgt daraus, dass die Wärmemenge, welche 1  $\mathcal{L}$  Lebensluft während der Verbrennung verliert, ausreicht, um 66  $\mathcal{L}$  11 Unzen 5 Gros 24 Gran Eis zu schmelzen. Die Lebensluft verliert, wie ich schon bemerkt habe, sicher nicht alle Wärme bei dieser Verbrennung, welche sie enthält; es folgt daraus, dass sie mehr enthalten muss und nicht weniger enthalten kann.

[734] Aber 1  $\mathcal{L}$  Lebensluft verliert bei der Abkühlung nur  $\frac{2}{3}$  der Wärmemenge, welche Wasser bei der Abkühlung um eine gleiche Anzahl Grade verliert: also wenn das, was Wasser für 1° verliert, durch  $\frac{1}{60}$  ausgedrückt wird, so muss das, was die

Lebensluft verliert, ausgedrückt sein durch  $\frac{2}{3 \times 60}$ , woraus

folgt, dass, wenn die von der Lebensluft abgegebenen Wärmemengen bei der Abkühlung stets gleich und proportional sein würden den Graden des Thermometers, sie all ihrer Wärme nur beraubt werden könnte bei einer Abkühlung um 6030° des Réaumur-Thermometer unter 0. Da es nun nach einer grossen Anzahl von Versuchen wahrscheinlich ist, dass der absolute Nullpunkt des Thermometers viel weniger tief liegt, so muss man daraus, wie ich weiter oben auseinandergesetzt habe, schliessen, dass die Wärme, welche die Lebensluft enthält, aus demselben nicht abgesondert werden kann durch Abkühlung, dass ein Theil in einem Zustande der Verbindung ist und nur wieder auftreten kann, wenn er in Freiheit gesetzt ist durch eine stärkere, auf den Sauerstoff wirkende Affinität, wie es bei der Verbrennung und ähnlichen Operationen der Fall ist.

Eine andere Folgerung, welche aus Versuchen dieser Art

abgeleitet werden kann, ist die, dass die Lebensluft, indem sie sich in dem Körper fixirt und aus dem luftförmigen Zustande in den festen oder flüssigen übergeht, mehr oder weniger Wärme zurückerhält, je nach der Natur der Substanzen, mit welchen sie sich verbindet. Die Verbrennung der Kohle liefert ein Beispiel hierfür: 1  $\text{Zoll}$  Kohle schmilzt, wenn es verbrennt, nur 96  $\text{Zoll}$ , 8 Unzen Eis. Nichtsdestoweniger absorbirt es bei dieser Verbrennung 2  $\text{Zoll}$ , 9 Unzen, 1 Gros, 10 Gran Lebensluft. Wenn man nun von den bei der Verbrennung des Phosphors erhaltenen Resultaten ausgeht, so müssten 2  $\text{Zoll}$ , 9 Unzen, 1 Gros, 10 Gran Lebensluft genug Wärme hergeben, um mindestens 171  $\text{Zoll}$ , 6 Unzen 5 Gros Eis zu schmelzen. Es verschwindet also bei diesem Versuch eine Wärmemenge, welche ausgereicht hätte, um 74  $\text{Zoll}$ , 14 Unzen, 5 Gros Eis zu schmelzen. Diese Wärmemenge bleibt ohne Zweifel in der Kohlensäure enthalten, und sie ist es, welche dieselbe in dem gasförmigen Zustande erhält, im Gegensatz zur Phosphorsäure, welche nach dem Verbrennen fest ist. Wenn man diese fehlenden Wärmemengen durch die Zahl der  $\text{Zoll}$  von Kohlensäure, welche [735] bei Verbrennung von 1  $\text{Zoll}$  Kohle entstehen, dividirt, findet man, dass diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um 1  $\text{Zoll}$  Kohlensäure aus dem festen Zustande in den gasförmigen zu bringen, 20  $\text{Zoll}$ , 15 Unzen, 5 Gros Eis schmelzen würde. Diese Rechnung darf übrigens nur als eine annähernde angesehen werden. Man müsste, um zu einem etwas genaueren Resultate zu gelangen, die Wärmemenge, welche in der Kohle vor der Verbrennung enthalten ist, kennen, und ebenso diejenige, welche der Sauerstoff bei seiner Verbindung mit dem Phosphor zurückerhält, was uns alles noch unbekannt ist.

Es gibt Arten von Verbrennungen, bei welchen der Sauerstoff eine noch grössere Wärmemenge zurückerhalten scheint. Dahin gehört die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, wenn sie sich verbinden, um Wasser zu bilden. 1  $\text{Zoll}$  Wasserstoff absorbirt bei dieser Verbrennung 5  $\text{Zoll}$ , 10 Unzen, 5 Gros, 24 Gran Sauerstoff und schmilzt 295  $\text{Zoll}$ , 9 Unzen, 3  $\frac{1}{2}$  Gran Eis. Geht man wiederum von dem aus, was vorgeht bei der Verbrennung des Phosphors, so würden 5  $\text{Zoll}$ , 10 Unzen, 5 Gros, 24 Gran Lebensluft bei ihrem Übergang aus dem gasförmigen in den festen Zustand so viel Wärme verlieren, um damit eine Eismenge zu schmelzen

	℔	Unzen	Gros
gleich	377	12	3
sie verlieren aber bei der Verbrennung mit Wasserstoffgas nur. . . . .	295	9	3
Es bleibt also im gebildeten Wasser bei 0° mindestens . . . . .	82	3	0

ungerechnet die Wärme, welche in dem Wasserstoffgas enthalten war, und die man noch zur letzteren Menge hinzufügen müsste.

Dividirt man diese Zahl von 82 ℔, 3 Unzen durch die Pfunde Wasser, welche sich bei der Verbrennung von 1 ℔ Wasserstoff bilden, d. h. 6 ℔, 10 Unzen, 5 Gros, 24 Gran, so wird man finden, dass, abgesehen von der Wärme, welche im Wasserstoffgas existirte, und welche wir noch nicht genau festzustellen vermögen, in jedem ℔ Wasser bei 0° eine Wärmemenge zurückbleibt, welche mindestens gleich ist der, die nöthig wäre, um 12 ℔, 5 Unzen, 2 Gros, 48 Gran [736] Eis zu schmelzen, was die Temperatur, bei welcher das Wasser ganz und gar von Wärme befreit wäre, auf 740° unter dem Nullpunkt der Thermometers bringen würde.

Die Bildung der Salpetersäure liefert ein noch schlagenderes Beispiel dieser Fixation der Wärme in den Körpern. Wir werden noch in den folgenden Zahlenangaben dieselben Ursachen der Unsicherheit wiederfinden, welche wir soeben angemerkt haben. Denn wir kennen weder die Wärmemenge, welche in dem Salpetergas existirt, noch diejenige, welche in der Salpetersäure, noch die, welche in der Kohle existirt. Die Annäherungen indessen, als wie unsicher man sie auch voraussetze, sind nicht unnütz; sie geben die Grenzen an, welche die Vorstellungen fixiren bis zu dem Zeitpunkte, wo genauere Versuche gestatten werden, sich an schärfere Berechnungen zu wagen.

Man weiss, dass, wenn Salpetergas und Lebensluft sich in passenden Verhältnissen verbinden, diese beiden Gase sich gegenseitig durchdringen, ihren luftförmigen Zustand verlieren und sich verwandeln in eine Flüssigkeit, welche die Salpetersäure ist. Es ist das keine Verbrennung im eigentlichen Sinne, d. h. es ist keine Entflammung noch Entwicklung von Licht dabei; selbst die Wärme, welche sich entwickelt, ist sehr gering. Daraus folgt deutlich, dass die Lebensluft, indem sie sich bei dieser Verbindung fixirt, den grössten Theil der Wärme, welche sie im gasförmigen Zustand enthält, zurückbehält.

Es wäre ohne Zweifel interessant, zu wissen, was die Lebens-

luft an Wärme verliert, indem sie sich also mit dem Salpetergase verbindet. Wir haben deswegen versucht, *P. S. Laplace* und ich, Salpetersäure zu bilden in einem Ballon, der im Calorimeter eingeschlossen war. Aber die Menge der sich während der Verbindung des Salpetergases und der Lebensluft entwickelnden Wärme ist so klein, sie bringt so wenig Eis zum Schmelzen, dass kaum einige Tropfen Wasser aus dem Apparat abfliessen. Wir werden versuchen, den Gegenstand wieder aufzunehmen mit neuen Mitteln und indem wir mit sehr grossen Mengen arbeiten. Inzwischen kann man schon nach den folgenden Versuchen sich eine hinlänglich genaue Vorstellung bilden von der Wärmemenge, welche in der Salpetersäure enthalten und eingeschlossen ist.

Wir haben, *P. S. de Laplace* und ich, im Innern [737] des Calorimeters eine angemessene Menge von Salpeter und Kohle verpuffen lassen und haben erkannt, dass 1  $\ell$  Salpeter, in dieser Art durch Kohle zersetzt, zum Schmelzen brachte 12  $\ell$  Eis.

Aber 1  $\ell$  Salpeter enthält

	Unzen	Gros	Gran	Gran
Pottasche	7	6	51,84 =	4515,84
Trockene Säure	8	1	20,16 =	4700,16

Die 8 Unzen, 1 Gros, 20,16 Gran der Säure sind ihrerseits zusammengesetzt aus

Sauerstoff	6	3	66,34 =	3738,34
Stickstoff	1	5	25,82 =	961,82

Also, indem wir 1  $\ell$  Salpeter mit Kohle zum Verpuffen bringen, verbrennen wir in Wahrheit 145 $\frac{3}{4}$  Gran reiner Kohle mit Hülfe von 3738,34 Gran Sauerstoff, und, da die Eismenge, welche bei dieser Verbrennung geschmolzen wird, 12  $\ell$  beträgt, so folgt daraus, dass 1  $\ell$  Lebensluft bei dieser Verbrennung schmelzen würde. . . . . 29,5832  $\ell$

Hierzu fügen wir als Wärmemenge, welche 1  $\ell$  Sauerstoff bei der Verbindung mit Kohle behält, um die Kohlensäure im gasförmigen Zustand zu erhalten, nach dem Ergebniss der früher angegebenen Versuche . . . . . 29,13541 -

und finden als Eismenge, welche geschmolzen werden könnte durch 1  $\text{M}$  Sauerstoff der Salpetersäure . . . . . 58,72164  $\text{M}$

Aus dem Ergebniss der Verbrennung des Phosphors haben wir gefunden, dass im Zustande der Lebensluft es enthalten würde mindestens . 66,66667 -

Der Unterschied ist nur: 7,94503  $\text{M}$

Man sieht also, dass die Salpetersäure mehr als  $\frac{7}{8}$  der Wärme enthält, welche in der Lebensluft, die zu ihrer Bildung diente, enthalten war, und dass [738] kaum  $\frac{1}{8}$  und vermuthlich viel weniger frei werden kann bei der Verbindung der Lebensluft mit dem Salpetergas <sup>21)</sup>.

Wir haben versucht, ähnliche Berechnungen anzustellen über die Verbrennung von Öl, Kerzen, Alkohol, Äther u. s. w. Man weiss, dass diese Substanzen hauptsächlich zusammengesetzt sind aus Kohlenstoff und Wasserstoff, dass sie bei der Verbrennung Kohlensäure und Wasser bilden. Es würde interessant sein, festzustellen, ob die Menge des bei diesen Verbrennungen geschmolzenen Eises nahezu entspricht dem Verhältniss von Kohlenstoff und Wasserstoff, welche die verbrannten Substanzen enthalten; aber wir haben bemerkt, dass diese Berechnungen noch keine hinlänglich sichere Unterlage besitzen. Denn erstlich kennt man nicht mit grosser Genauigkeit das Verhältniss von Kohlenstoff und Wasserstoff, welche die Öle, der Alkohol und Äther enthalten, zweitens kennt man ganz und gar nicht die Wärmemenge, welche der Wasserstoff zurückbehält bei den verschiedenen Verbindungen, bei denen er betheiligt ist, endlich kennt man nicht besser die Wärmemenge, welche die Kohle vor und nach der Verbrennung euthält. Man muss daher abwarten, bis neue Versuche uns aufklären, statt dass man die Physiker durch zu voreilige Schlüsse zu Irrthümern verleitet.

## Anmerkungen.

viele

1. Zu S. 3. Die berühmte Abhandlung von *Lavoisier* und *de Laplace* über die Wärme ist gedruckt in den *Mémoires de l'Académie* für das Jahr 1780 S. 355 ff. und abgedruckt im 2. Bande der gesammelten Werke: *Œuvres de Lavoisier publiées par les soins de son excellence le ministre de l'instruction publique et des cultes. Tome II. Mémoires de chimie et de physique. Paris. Imprimerie impériale. MDCCCLXII. S. 283 ff.* Auf diesen letzteren Abdruck beziehen sich die dem deutschen Text beigefügten Seitenzahlen.

Da die einzelnen Bände der *Mémoires de l'Académie* in der Regel erst 3—4 Jahre nach der auf ihnen angegebenen Jahreszahl erschienen sind, so ist es schwer zu bestimmen, was eigentlich im Jahre 1780 der Akademie mitgetheilt wurde. Unsrer Abhandlung wurde in Wirklichkeit erst am 18. Juni 1783 gelesen. Sicher ist nur, dass die Verfasser in den Jahren 1782—84 mit diesen Versuchen beschäftigt waren, wie nicht bloss aus der 2. kleineren Abhandlung (S. 56 ff.) hervorgeht, sondern auch aus den neuerdings von Herrn *Berthelot* mitgetheilten Auszügen aus *Lavoisier's* Laboratoriumsregistern (*Berthelot, La révolution chimique, Lavoisier. Ouvrage suivi de notices et extraits des registres inédits de laboratoire de Lavoisier. Paris. Felix Alean. 1890.*), deren 7. Band (a. a. O. S. 283 ff.) verschiedene, auf unsern Gegenstand bezügliche Versuche enthält, welche sich auf die Jahre 1782—1784 vertheilen.

Die zweite ergänzende Abhandlung (*Œuvres* II. 724 ff.) wurde erst im Jahre 1793 für den *Recueil des Mémoires de Chimie de Lavoisier* I. 121 geschrieben. Sie berichtet über Versuche aus dem Winter 1783 zu 84, und diese werden im Eingang ausdrücklich als Fortsetzung der im vorhergehenden Jahre begonnenen (*«commencées l'année précédente»*) bezeichnet. Danach bleibt es ungewiss, was in der Mittheilung vom Jahre 1780



enthalten gewesen. ob nur Theoretisches, etwa die Beschreibung der Methode, oder auch schon ein Theil der Versuchsergebnisse.

Nun sagen die Verfasser in einer Anmerkung zur ersten Abhandlung (s. oben S. 22), dass *Wilke* schon vor ihnen den Gedanken gehabt habe, das Schmelzen von Schnee zur Wärmemessung zu verwerthen. Und da die Abhandlung von *Wilke*, wie sie angeben, in den Abhandlungen der Akademie von Stockholm vom Jahre 1781 gedruckt ist, so konnten sie selbst unmöglich schon 1780 die Methode ansgearbeitet haben.

2. Zu S. 4. Das Thermometer wurde zwischen 1592 und 1597 von *Galilei* erfunden. Sein Instrument war ein offenes Luftthermometer und sehr ungenau. Seine jetzige Gestalt erhielt es um 1654. durch Ferdinand II., Grossherzog von Toscana. Der Nullpunkt war der des schmelzenden Eises; als oberen festen Punkt die Siedetemperatur des Wassers zu benützen, wurde zuerst von *Newton* 1680 empfohlen; *Halley* wies 1688 nach, dass derselbe wirklich constant sei, und empfahl auch das Quecksilber als thermometrische Flüssigkeit. Der im Text erwähnte *de Luc* (1727—1817) schrieb ein Werk: *Recherches sur les modifications de l'atmosphère, ou théorie des baromètres et des thermomètres*, Genf 1772.

3. Zu S. 5. Die hier vorgetragene Wärmetheorie hat bekanntlich erst in neuerer Zeit, besonders durch die Bemühungen von *J. R. Mayer*, *Krönig*, *Clausius* u. a. eine feste, wissenschaftliche Gestalt angenommen. Den weiteren Betrachtungen der Verfasser liegt übrigens im wesentlichen mehr die Auffassung der Wärme als eines unwägbaren Stoffes zu Grunde.

4. Zu S. 6. Richtiger das halbe Produkt aus der Masse in das Quadrat der Geschwindigkeit, wie *Leibnitz* gegen *Descartes* dargethan hat.

5. Zu S. 6. Hier wird den Sonnenstrahlen im Sinne der *Newton'schen* Emissionstheorie ein mechanischer Effekt zugeschrieben, indem sie als aus geradlinig fortgeschlenderten, allerdings sehr feinen Theilchen bestehend vorgestellt werden.

6. Zu S. 23. Da die Verfasser nach der *Réaumur-Scala* rechnen, so wäre in dem jetzt üblichen Maass die Schmelzwärme des Eises = 75. Nach den Versuchen von *Person* und von *Regnault* wird sie jetzt zu 79,20—79,25 angenommen. Nach *Bunsen* ist sie = 80,25.

7. Zu S. 24. Das altfranzösische Gewichtssystem war folgendes:

1 Livre =	16 Onces =	128 Gros =	9216 Grains
	1 Once =	8 Gros =	576 Grains
		1 Gros =	72 Grains.

Im Text ist Livre mit »Pfund«, Once mit »Unze«, Gros mit »Drachme« und Grain mit »Gran« übersetzt. 18827,15 Grains sind = 1 Kilogramm.

8. Zu S. 34. Die ganze, sehr scharfsinnige Betrachtung ist leider ohne allen Werth, da sie von der Voraussetzung ausgeht, dass die bei chemischen Verbindungen freiwerdende Wärme schon vorher als »gebundene« Wärme in den Componenten der Verbindung enthalten war, während es sich doch nach unserer heutigen Auffassung um eine wahre Neubildung von Wärme handelt, d. h. um Entstehung kinetischer Energie auf Kosten der potentiellen Energie der chemischen Verwandtschaft. Das verhinderte auch die Verfasser, den so wichtigen Begriff der Verbrennungswärme aus ihren Versuchen mit Kohle, Phosphor, u. s. w. abzuleiten, statt sich mit dem Begriff der absoluten Wärme abzuquälen, was in dem Sinne, wie sie ihn auffassen, zu keinem Ergebniss führen konnte.

9. Zu S. 34. Unter reiner Luft (air pur) ist Sauerstoff zu verstehen. Den Namen »oxygène« hatte *Lavoisier* 1780 noch nicht eingeführt.

10. Zu S. 36. Unter fixer Luft ist hier Kohlensäure zu verstehen, welche aus der Verbindung einer »Basis«, die also unserm Kohlenstoff entspricht, und der »reinen Luft«, unserm Sauerstoff, entsteht. Aus anderen Stellen in *Lavoisier's* Schriften ersieht man, dass er sich diese »Basis« in der Kohlensäure noch mit einer grossen Menge von Wärme verbunden vorstellt, durch welche der gasförmige Zustand bedingt sein soll, während dieselbe Basis in der festen Kohle mit weniger Wärme verbunden wäre.

11. Zu S. 41. Die noch sehr unvollkommenen Bestimmungen *Lavoisier's* über den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft schwanken zwischen  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{6}$  ihres Volums.

12. Zu S. 41. Abgedruckt: *Ouvres* II. 225—233.

13. Zu S. 44. Die von den Verfassern angenommene Ausdehnung der Luft um  $\frac{1}{273} = 0,004651162$  für einen Grad Réaumur ergibt für 1° C.: 0,0037209. Der jetzt allgemein angenommene Werth ist etwas kleiner, nämlich 0,0036706.

14. Zu S. 45. *Lavoisier* begreift unter der Bezeichnung: »fixe Luft« alles zusammen, was nicht Sauerstoff ist. Der Antheil »fixer Luft«, welcher selbst nach Monaten nicht vom Wasser

absorbirt war, wird wohl zum grössten Theil Stickstoff gewesen sein. Danach wäre es richtiger, zwar von dem Sauerstoff  $\frac{1}{37}$  abznziehen, nicht aber von dem Kohlensäurevolum. Macht man die Berechnung in dieser Art, so ergibt sich das  $\text{CO}_2$ -Deficit nicht gleich  $\frac{1}{4}$ , sondern nur gleich  $\frac{1}{11}$  des Sauerstoffvolums, was bei der unvollkommenen Messung der Volumina wohl als eine genügende Übereinstimmung angesehen werden darf. — Der hier begangene Fehler kehrt auch in der im folgenden Absatz ausgeführten Berechnung der Gewichtsverhältnisse wieder, ist aber dort noch durch die ungenügenden Werthe für die specifischen Gewichte der Gase vergrössert.

15. Zu S. 47. Die Verfasser machen, wie es scheint, keinen Unterschied zwischen salpetriger und Salpetersäure. Im Text steht überall »acide nitreux«.

16. Zu S. 53. Diese Annahme von einem grossen Unterschied in den specifischen Wärmen des arteriellen und venösen Blutes schreiben die Verfasser auf die Autorität von *Crawford* hin nach, um zu erklären, warum der ganze Körper nahezu gleich warm ist, während nach ihrer Meinung die gesammte Wärme in der Lunge gebildet wird. Die betreffenden Versuche von *Crawford* sind aber ganz unzureichend. Es besteht kein merklicher Unterschied in der specifischen Wärme des arteriellen und des venösen Blutes. Die Wärmeproduction findet, wie wir jetzt wissen, in allen Theilen des Körpers statt, während in der Lunge höchstens eine sehr geringe Menge gebildet wird durch die Verbindung des Hämoglobins mit Sauerstoff zu der lockeren Verbindung Oxyhämoglobin.

17. Zu S. 54. Ich vermthe, dass hier durch ein Versehen die Verneinung ausgefallen ist.

18. Zu S. 56. Diese zweite Abhandlung über die Wärme, offenbar nur von *Lavoisier* allein verfasst, ist gedruckt in »Recueil des Mémoires de chimie de *Lavoisier*« t. I. p. 121 und abgedruckt in den »Œuvres« t. II. p. 724—735. Sie enthält Nachträge zu der ersten Abhandlung und macht den Eindruck, dass es dem Verfasser darauf ankam, das gesammelte Material, da die Versuche nicht, wie ursprünglich beabsichtigt war, weiter fortgesetzt wurden, wenigstens einigermaassen zu verwerthen. Der »Recueil« wurde erst nach L's Tode von seiner Gattin herausgegeben (2 Bände. 1805). Vergl. Anm. 1.

19. Zu S. 60. Das ist nicht recht verständlich, denn  $524\frac{2}{3}$  und 330 weichen doch recht erheblich von einander ab. Die *Crawford'sche* Zahl kommt den neueren Bestimmungen der

Verbrennungswärme des II ziemlich nahe, während die Zahl von *Lavoisier* und *Laplace* um mehr als 40 % zu klein ist.

20. Zu S. 64. Auch diese Bestimmungen der specifischen Wärme für Sauerstoff und atmosphärische Luft sind sehr ungenau. Nach *Regnault* ist der betreffende Werth (bei constantem Druck für  $O = 0,2175$  und für atmosphärische Luft  $= 0,2375$ . *E. Wiedemann* fand für letztere den Werth 0,2389.

21. Zu S. 69. Alle diese Berechnungen gehen von falschen Voraussetzungen aus, welche *Lavoisier* über die Natur der Aggregatzustände und die mit den Körpern verbundene Wärme, letztere gleichfalls als eine Materie gedacht, sich gebildet hat (vergl. Anm. 10).

GENERAL LIBRARY - U.C. BERKELEY



8000967986

~~RETURN CIRCULATION DEPARTMENT~~

52520

QC291

L3

Lavoisier, A.L.

Zwei abhandlungen über  
die wärme.

Aug. 31 '17

Reed College

JUN 15 1921

Lab: Lib. Lavoisier  
FEB 14 1922

Erens

FEB 1929

1977 34

DEC 16 1986 ==

MAR 24 1977 34

REC. CIR.

FEB 28 '77

QC291  
L3

5 2520

UNIVERS

- im Text. (96 S.) # 1.50.
- „ 37. S. Carnot, Betrachtungen üb. die bewegeude Kraft des Feuers etc. (1824.) Übersetzt u. herausg. von W. Ostwald. Mit 5 Fig. im Text. (72 S.) # 1.20.
- „ 38. R. Bunsen u. H. E. Roscoe, Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) Zweite Hälfte. Herausg. von W. Ostwald. Mit 18 Figuren im Text. (107 S.) # 1.60.
- „ 39. L. Pasteur, Die in d. Atmosphäre vorhandenen organ. Körperchen, Prüfung der Lehre von der Urzeugung. (1862.) Übersetzt von A. Wieler. Mit 2 Taf. (98 S.) # 1.80.
- „ 40. A. L. Lavoisier u. P. S. de Laplace, Zwei Abhandlungen üb. d. Wärme. (Aus den Jahren 1780 u. 1784.) Herausg. v. J. Rosenthal. Mit 13 Fig. im Text. (74 S.) # 1.20.

In Vorbereitung befinden sich:

- Kepler, Ausgewählte Arbeiten. Herausg. von H. Gravelius (Berlin).
- Maxwell, Abhandlungen zur Theorie der Elektrizität und des Magnetismus.
- Mitscherlich, Abhandlung üb. d. Isomorphismus. Herausg. von G. Wiedemann (Leipzig).
- Scheele, Abhandlung von d. Luft u. d. Feuer. Herausg. von J. Volhard (Halle).

Wilhelm Engelmann.

